

Untersuchung des Redoxverhaltens
polyvalenter Elemente in Glasschmelzen
unter Einsatz elektrochemischer
Messverfahren

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**UNTERSUCHUNG DES REDOXVERHALTENS
POLYVALENTER ELEMENTE IN GLASSCHMELZEN
UNTER EINSATZ ELEKTROCHEMISCHER
MESSVERFAHREN**

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR**

**vorgelegt
von
ARMIN LENHART**

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 13. Februar 1984

Tag der Promotion : 21. Mai 1984

Dekan : Professor G. Vetter

Berichterstatter : Professor Dr. H.A. Schaeffer
Professor Dr. R. Brückner
Professor Dr. H. Kaesche

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Elektrochemie	3
2.1 Die ionenleitende Phase	3
2.2 Die elektrochemische Meßzelle	5
3. Messung des Sauerstoffpartialdrucks mit Hilfe von Festelektrolyten	8
3.1 Festelektrolyt mit $t_{O^{2-}} = 1$, z.B. kub. stab. ZrO_2	8
3.2 Festelektrolyt mit $t_{Kation} = 1$, z.B. MgO	10
3.3 Festelektrolyt mit gemischten Überführungszahlen	11
4. Messung der Sauerstoffaktivität mit einer Konzentrationszelle	12
5. Meßzellen mit Festelektrolyt zur Sauerstoffaktivitätsmessung in Glasschmelzen	15
5.1 Einseitig geschlossenes Rohr	15
5.2 Verbundsonde mit kub. stab. ZrO_2	16
5.2.1 Verbundsonden für Messungen in Metallschmelzen	16
5.2.2 Verbundsonde Pt-Rohr, ZrO_2	17
5.3 Nachführsonde	19
6. Herstellung des Festelektrolyten	20
7. Herstellung von Verbunden	21
7.1 Herstellung der Sonden	21
7.2 Herstellung eines Keramik-Keramik Verbundes	23
8. Auswahl und Herstellung der Gläser	24
9. Aufbau der Meßapparatur	25

10. Die MeBelektrode	28
10.1 Änderung der Zellenspannung bei einer Relativbewegung zwischen der MeBelektrode und der Glasschmelze	28
10.2 Einfluß der Größe auf die Meßgenauigkeit	30
10.3 Zellspannung zwischen Pt-Drähten in Glasschmelzen	34
11. Messung der Sauerstoffaktivität in Gläsern verschiedener Zusammensetzung	36
11.1 Messung der Sauerstoffaktivität in Gläsern verschiedener Basizität	36
11.2 Messung der Sauerstoffaktivität in Gläsern mit polyvalenten Ionen	37
12. Korrosion des Festelektrolytmaterials	38
13. Meßprinzip einer ZrO_2 -Sonde zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Gläsern	39
14. Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten einer neu entwickelten $Al_2O_3 - ZrO_2$ - Verbundsonde	41
15. Ergebnis und Diskussion der Sauerstoffpartialdruckmessung	43
15.1 Schmelzverhalten eines sulfathaltigen Glases	43
15.2 Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit	46
15.3 Die Sauerstoffaktivität in Gläsern mit polyvalenten Ionen bei Temperaturänderungen	48
16. Polyvalente Ionen in Gläsern	53
16.1 Grundlagen und Literaturübersicht	53
16.2 Equilibrieren von Gläsern mit polyvalenten Ionen	56
16.3 Quantitative Bestimmung der Ionenkonzentration	58
16.4 Ergebnisse	65

	Seite
17. Voltammetrische Verfahren zur Bestimmung des Redoxverhaltens in Glasschmelzen	73
17.1 Grundlagen und Experimentelles	73
17.2 Ergebnisse	80
18. Diskussion	87
19. Zusammenfassung	93
20. Literaturübersicht	96

1. EINLEITUNG

Der Oxidationszustand des Glases ist für die Eigenschaften der Glasschmelze und für diejenigen der fertigen Glasprodukte von großer Bedeutung (1, 2). Dieser Oxidationszustand kann durch die Sauerstoffaktivität a_{O_2} beschrieben werden.

Die Sauerstoffaktivität a_{O_2} kann beim Schmelzen von Glas folgende Vorgänge mitbestimmen: das Einschmelzverhalten, das Läuterverhalten, die Löslichkeit und die Diffusion von Gasen (Blasenbildung), das Färben, Entfärben, Umfärben, das Verdampfungsverhalten und die Korrosion von Feuerfeststeinen, Elektrodenmaterial und Pt-Auskleidungen.

Bei der Formgebung kann die Sauerstoffaktivität des Glases für die Viskosität, die Oberflächenspannung und das Kristallisationsverhalten verantwortlich sein.

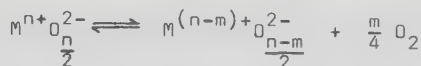
Beim Produkt hat die Sauerstoffaktivität Einfluß auf die optische Transparenz, auf die Strahlenresistenz, auf die Haftung von Metall/Glas-Verbunden, auf die Halbleitung und die mechanische Festigkeit.

Dieser für die Glasherstellung so außerordentlich wichtige Parameter kann bei Schmelztemperaturen mit Hilfe einer elektrochemischen Zelle unter Verwendung eines Festelektrolyten gemessen werden (3,4,5,6,7,8).

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine Sonde zu entwickeln, mit der die Sauerstoffaktivität der Glasschmelze möglichst genau gemessen werden kann, um Untersuchungen im Labor durchzuführen.

Darüberhinaus sollte die Sonde auch in Schmelzöfen unter industriellen Bedingungen über einen längeren Zeitraum einsetzbar sein, um kostengünstig und kontinuierlich die Sauerstoffaktivität zu messen. Veränderungen der Glasschmelze könnten dann sofort erfaßt und analysiert werden. Geeignete Maßnahmen könnten schnell ergriffen und Fehlentwicklungen anhand "kurzer Regelstrecken" korrigiert werden.

Besonders stark beeinflußt die Sauerstoffaktivität Redoxreaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist. Die absolute Größe von a_{O_2} bestimmt außer der Temperatur und der Glaszusammensetzung das Redoxgleichgewicht von polyvalenten Ionen.



mit n und $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

Polyvalente Ionen, die in Gläsern vorkommen, sind z.B. Fe^{2+} , Fe^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , usw.

As- und Sb-Ionen werden dem Glasgemenge als Läutermittel beigegeben. Andere polyvalente Ionen aus der Reihe der d-Elemente färben das Glas entsprechend ihrem Redoxverhältnis $M^{n+} / M^{(n-m)+}$.

Ein zweites Ziel dieser Arbeit war es, Redoxverhältnisse verschiedener polyvalenter Ionen in Abhängigkeit von den genannten Einflußparametern zu studieren. Die Bestimmung der Redoxverhältnisse geschah bei Raumtemperatur mit Hilfe der Elektronenspinresonanz, der optischen Spektroskopie und naßchemischer Methoden wie Potentiometrie, Photometrie und Titrationsen. Außerdem wurde

das Redoxverhältnis in der Schmelze mit einem voltammetrischen Meßverfahren untersucht.

Liegen zwei Redoxpaare in der Schmelze vor, so können diese auch untereinander reagieren und wechselseitig ihr Redoxverhältnis beeinflussen. Die Frage, ob die Wechselwirkung wie in wässrigen Lösungen mit einem "Redoxpotential" oder einer "Oxydationskraft" erklärt werden kann, findet in der Literatur verschiedene Antworten (9-16). Die Frage ist prinzipiell und praktisch von großer Bedeutung, weil die reproduzierbare Herstellung von Farbgläsern mit mehreren polyvalenten Ionen die größten Schwierigkeiten bereitet. Zur Beantwortung der Frage, inwieweit Redoxverhältnisse in der Schmelze oder beim Abkühlen verändert werden, war es notwendig, Redoxverhältnisse in der Schmelze und bei Raumtemperatur zu messen. Bei Schmelztemperaturen konnte hierfür das voltammetrische Meßverfahren mit Erfolg eingesetzt werden.

2. GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE

2.1 Die ionenleitende Phase

Bei elektrochemischen Messungen ist in der ionenleitenden Phase sowohl das chemische als auch das elektrische Potential zu berücksichtigen. Das chemische Potential μ_i wird definiert durch:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} \quad (2.1)$$

G_1 ist die freie Enthalpie der Phase 1 und n_1 ist die Zahl der

freien Mole i in 1.

Liegen die betrachteten Teilchen in einer Mischphase vor, wird das chemische Potential ${}_1\mu_i$ durch

$${}_1\mu_i = {}_1\mu_i^0 + RT \ln ({}_1c_i \cdot {}_1\gamma_i) = {}_1\mu_i^0 + RT \ln {}_1a_i; \quad (2.2)$$

beschrieben.

${}_1\mu_i^0$ ist das chemische Standardpotential, ${}_1c_i$ die Konzentration, ${}_1\gamma_i$ der Aktivitätskoeffizient und ${}_1a_i$ die Aktivität.

Für eine homogene chemische Reaktion zwischen gelösten Reaktionsteilnehmern $M^{n+} + e^- \rightleftharpoons M^{n-1}$

$$(2.3)$$

gilt im Gleichgewichtsfall für die chemischen Potentiale die Beziehung zwischen den Reaktionsteilnehmern.

$${}_1\mu_{e-} = {}_1\mu_{M^{n-1}} - {}_1\mu_{M^n} = {}_1\mu_{M^{n-1}}^0 - {}_1\mu_{M^n}^0 + RT \ln ({}_1a_{M^{n-1}}) - RT \ln ({}_1a_{M^n}) \quad (2.4)$$

Es kann also prinzipiell auch ein chemisches Potential μ_{e-} der Elektronen angegeben werden. In diesem Fall ist μ_{e-} von $a_{M^{n-1}}$ und a_{M^n} abhängig. Ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ist dann erreicht, wenn die chemischen Potentiale in beiden Phasen gleich sind. ${}_1\mu_i = {}_2\mu_i$ ¹⁾

$$(2.5)$$

Im Falle einer Elektrode mit einer elektronen- und ionenleitenden Phase wird ein Gleichgewicht für das Teilchen eingestellt, welches über die Phasengrenze tritt. Bei Redoxreaktionen wird sich ein Gleichgewicht $\tilde{\mu}_{e-} = \tilde{\mu}_{e-}$

$$(2.6)$$

Metall Elektrolyt

einstellen.

Das innere elektrische Potential φ einer Phase

$$\varphi = \psi + \chi$$

1) für ungeladene Teilchen

setzt sich additiv aus dem Volta-Potential ψ und dem Oberflächenpotential χ zusammen. Während χ die Potentialdifferenz über die Dipolschicht an der Phasengrenze darstellt, ist ψ die Potentialdifferenz zwischen dem Unendlichen und einem in unmittelbarer Oberfläche gelegenen Punkt.

Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ umfaßt die Gesamtwirkung des chemischen Potentials μ_i und des inneren elektrischen Potentials ϕ_i . Es bezieht sich daher auf den ganzen Weg vom ladungsfreien Unendlichen bis ins Phaseninnere.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z \cdot F \cdot \phi_i \quad (2.8)$$

z : Ladungszahl

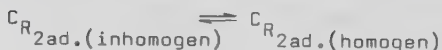
F : Faradaykonstante

2.2 Die elektrochemische Meßzelle

Eine elektrochemische Meßzelle setzt sich im allgemeinen aus elektronen- und ionenleitenden Phasen zusammen. Eine einfache Elektrode besteht aus dem Zweiphasensystem Metall/Elektrolyt, in dem nur eine Elektrodenreaktion stattfindet. Diese heterogene chemische Reaktion findet durch einen Ladungsübergang zwischen den Phasen statt und ist im Idealfall reversibel. Bei Redoxreaktionen, z.B. Gleichung (2.3), tritt das Elektron durch die Phasengrenze. Diese Gleichung gibt nur die Gesamtreaktion an. Tatsächlich läuft die Reaktion in mehreren Einzelschritten ab. Reaktionen, bei denen auch Gase beteiligt sind, können in wenigstens vier diskrete Einzelschritte untergliedert werden.



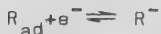
Das Gas wird an der Elektrodenoberfläche adsorbiert.



Die Grenzfläche Metall/Elektrolyt adsorbiert ortsunabhängig die gleiche Menge R_2 . Konzentrationsunterschiede an der Oberfläche gleichen sich aus.



Das adsorbierte Molekül zerfällt in Gasatome.

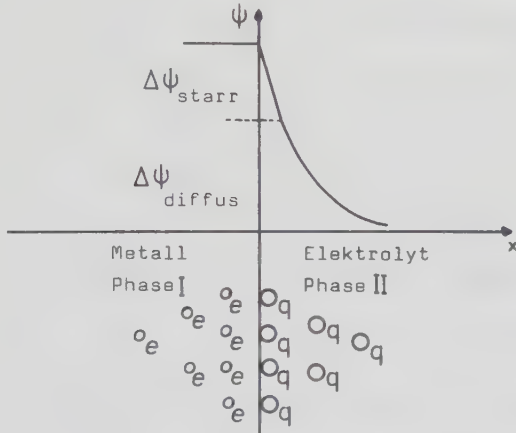


Die Redoxreaktion findet an der Elektrodenoberfläche statt. Das Elektron tritt durch die Phasengrenzfläche.

Diese Reaktionen laufen zur gleichen Zeit auch in entgegengesetzter Richtung ab. Erst wenn der Umsatz der Hinreaktion gleich dem der Rückreaktion ist, entsteht ein Gleichgewichtszustand. Von großer Bedeutung bei potentiometrischen Messungen ist, daß im Gleichgewichtszustand gemessen wird. Der Gleichgewichtszustand stellt sich dann rasch ein, wenn kein für das Elektrodenpotential wichtiger Einzelreaktionsschritt gehemmt ist.

Die Ladungsträger R^- , die sich an der Elektrodenoberfläche befinden, bilden eine Raumladung. Die Konzentration an R^- bestimmt die Größe der Raumladung. Die Elektrodenreaktion, auch potentialbildende Reaktion genannt, ist somit für den Aufbau der sowohl bei potentiometrischen, als auch voltametrischen Messungen wichtigen elektrochemischen Doppelschicht von größter Bedeutung.

Die Doppelschicht besteht im Elektrolyt aus einer Raumladung mit einer starren und einer diffusen Schicht. Die Ursache für die starre Schicht mit dem linearen Spannungsabfall sind die Ladungsträger, die sich unmittelbar an der Oberfläche befinden. In der diffusen Schicht nehmen die Ladungsträger aufgrund der Wärmebewegung keine fixierten Plätze ein.



q : Ladungsträger
 e : Ladungsträger

Als Folge der Ladungsunterschiede zwischen Metall und Elektrolyt tritt über die Phasengrenze ein Potentialsprung auf. Der Potentialsprung wird Galvanispannung g genannt und ist durch die Differenz der beiden inneren Potentiale gegeben.

$$I, II^g = I \varphi - II \varphi \quad (2.9)$$

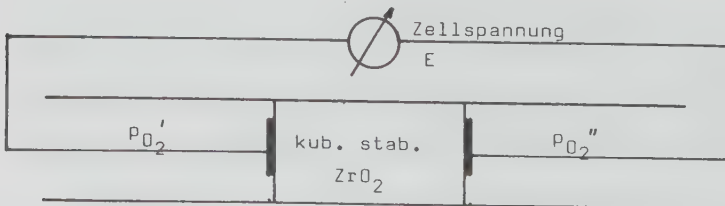
Die Galvanispannung einer Elektrode kann nicht gemessen werden.

Der Messung zugänglich ist die Differenz von zwei Galvanispannungen, die an zwei Elektroden auftreten.

3. MESSUNG DES SAUERSTOFFPARTIALDRUCKS MIT HILFE VON FEST-ELEKTROLYTEN

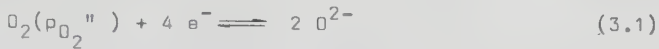
3.1 festelektrolyt mit $t_{O_2} = 1$, z.B. kub.stab. ZrO_2

Um Sauerstoffpartialdrücke bei erhöhter Temperatur zu messen, kann eine elektrochemische Zelle verwendet werden. Sie besteht aus einem ionenleitenden Festelektrolyt und aus Metallelektroden, die sich bei Betriebsbedingungen, z.B. Oxidation, Mischphasenbildung, nicht verändern sollen. Pt und Legierungen von Pt mit Pt-Metallen haben sich bewährt. Als Material für den Festelektrolyt kann kubisch stabilisiertes ZrO_2 in der Fluoritstruktur verwendet werden. Dieses kub. stab. ZrO_2 zeigt eine hohe thermische Stabilität in dem betrachteten Meßbereich von $700-1500^\circ C$ und auch die Überföhrungszahl t_{O_2} ist 1 in dem hier interessierenden p_{O_2} Bereich von 1 bis 10^{-8} . 1)



1) Der Partialdruck p_i wird definiert durch das Verhältnis des Druckes der Spezies i zum Gesamtdruck.

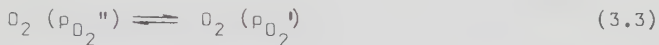
An der Kathode wird O_2 mit dem chemischen Potential μ_{O_2}'' ionisiert und bedeckt die Elektrodenfläche.



An der Anode findet die Reaktion bei einem chemischen Potential μ_{O_2}' statt.



Die Summe von (3.1) und (3.2) beschreibt die gesamte Zellreaktion.



Für den Transport von 1 mol O_2 von Potential μ_{O_2}'' zu μ_{O_2}' läßt sich die Änderung der freien Enthalpie beschreiben.

$$\Delta G = \mu_{O_2}' - \mu_{O_2}'' = -4 \cdot F \cdot E \quad (3.4)$$

Ist ein μ_{O_2}' bekannt, kann der unbekannte μ_{O_2}'' mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet werden.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{\mu_{O_2}''}{\mu_{O_2}'} \quad (3.5)$$

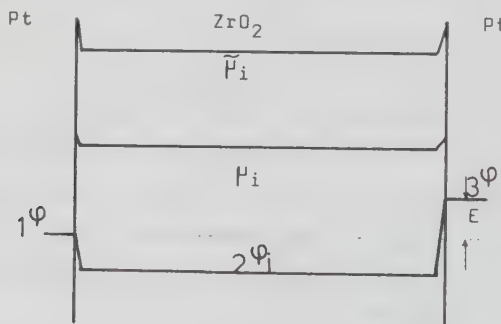
R : Gaskonstante

T : absolute Temperatur

Die ZrO_2 -Sonde zur μ_{O_2} Messung in Gasen besitzt einen symmetrischen Aufbau.



Die beiden Halbzellen sind gleich, die Zellspannung wird mit der Differenz der unterschiedlich großen Potentialsprünge an den Phasengrenzen Metall/Elektrolyt erklärt. Diese Potentialsprünge werden durch die vorliegenden Sauerstoffpartialdrücke induziert. Innerhalb der ionen- und elektronenleitenden Phase ist das innere Potential ϕ_i im stromlosen Fall ortsunabhängig. Ebenso sind auch die chemischen Potentiale μ_i der Reaktionsteilnehmer im Elektrolyten konstant. Deshalb besitzt auch das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ einen konstanten Wert.

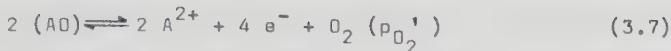


3.2 Festelektrolyt mit $t_{\text{Kation}} = 1$, z.B. MgO

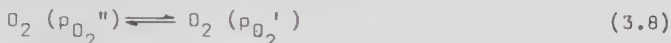
Ist in einem Oxid AO die Überföhrungszahl für das Kation $t_{A^{2+}} = 1$, so kann dieses ebenfalls als Festelektrolyt zur Sauerstoffpartialdruckmessung verwendet werden. Ein Oxid, in dem diese Annahme gut erfüllt ist, ist z.B. MgO. Die Reaktionen der Halbzellen können dann wie folgt formuliert werden (17):



und



Als Summenreaktion ergibt sich wieder



Die Zellspannung kann wieder mit der Nernstgleichung beschrieben werden, siehe (3.1).

3.3 Festelektrolyt mit gemischten Überföhrungszahlen

Ein komplizierter Ausdruck ergibt sich nach Pluschkell (18), wenn z.B. ein Oxid AB_2O_4 als Festelektrolyt gewöhlt wird, wobei die Summe der Überföhrungszahlen der Kationen 1 ergibt.

$$t_{A^{2+}} + t_{B^{3+}} = 1 \quad (3.9)$$

Für die Zellspannung wurde abgeleitet:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}'''}{p_{O_2}'} + \frac{1}{4F} \cdot \left(\frac{2}{3} t_{B^{3+}} - 2 t_{A^{2+}} \right) \cdot \Delta G^0_{AB_2O_4} \quad (3.10)$$

Tritt neben der Ionenleitung noch Löcher h^+ oder Elektronenleitung e^- auf, ist diese ebenfalls zu berücksichtigen. Wagner (19) formulierte hierfür den allgemeinen Ausdruck für die Zellspannung.

$$E = \frac{1}{zF} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}'''} t_{ion} \cdot d\mu_{O_2} \quad (3.11)$$

Elektrolyten, bei denen gemischte Ionenleitfähigkeit oder Elek-

tronen- und Ionenleitfähigkeit auftritt, sind wegen der komplizierten Auswertung wenig geeignet, Sauerstoffpartialdrücke zu messen. Kubisch stabilisiertes ZrO_2 mit $t_{02} = 1$ hat sich in der Praxis für diese Zwecke gut bewährt und auch durchgesetzt.

4. MESSUNG DER SAUERSTOFFAKTIVITÄT MIT EINER KONZENTRATIONSZELLE

Die früheste und grundlegendste Arbeit über die Sauerstoffaktivität in Gläsern stammt von Csaki und Dietzel (3). Sie wählten ihren Meßzellenaufbau in enger Anlehnung an den Konzentrationszellenaufbau, wie er für wässrige Lösungen gebräuchlich war. Zwei Tiegel mit Glasschmelzen und eingetauchten Elektroden stellten die Halbzellen dar. Der Stromkreis zwischen den Halbzellen wurde mit einem Borosilikatbügel geschlossen, der mit einer Boraxschmelze überzogen war.

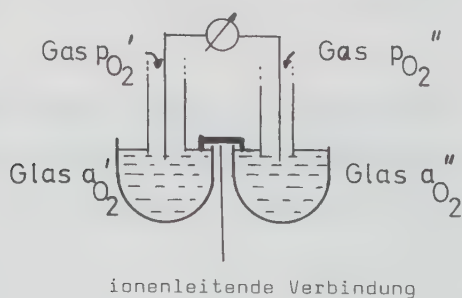


Abb.4 Meßelektrode zur a_{O_2} Bestimmung nach Csaki und Dietzel

Die eine Halbzelle sollte als Bezugselektrode mit bekanntem und zeitlich konstantem Potential dienen. Die Schmelze wurde deshalb vor der Messung mit einer reinen Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 1$) equilibriert. Die Sauerstoffaktivität der zweiten Zelle wurde dann mit der gemessenen Zellspannung durch die Nernstgleichung berechnet. Beide Tiegel standen jedoch in Kontakt mit derselben Ofenatmosphäre, die nicht besonders kontrolliert wurde und hauptsächlich Luft ($p_{O_2} = 0,21$) gewesen sein mag. Dieser Sauerstoffpartialdruck war von den Sauerstoffaktivitäten der Gläser verschieden. Die Glasschmelzen mit ihrer freien Oberfläche würden sich während der Messung mit dem Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre ins Gleichgewicht setzen. Vor allem die Verhältnisse an den Elektroden wären undefiniert. Deshalb spülten die Autoren die Bezugselektrode mit O_2 . Die Meßelektrode wurde mit Gasen gespült, deren p_{O_2} der a_{O_2} des Glases entsprechen sollte. Dieses Verfahren scheint sehr aufwendig und auch ungenau zu sein. Gute Meßergebnisse wurden erzielt, wenn das Gas, mit dem das Glas ins Gleichgewicht gesetzt wurde, auch zur Spülung der Meßelektrode verwendet wurde. Mit den bekannten Sauerstoffpartialdrücken wurde mittels der Nernstgleichung eine Zellspannung vorhergesagt. Tatsächlich stimmten die gemessenen Werte mit den berechneten Werten gut überein. Bei einem Versuch, bei dem die Elektroden nicht gespült würden, würde sich die Zellspannung stetig bis 0 verringern. Durch die Spülung der Elektroden stellte sich der Potentialsprung an der Grenzfläche Pt/Glasschmelze entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck der Spülgase ein. Dies konnte durch Berechnung nach der Nernstgleichung bestätigt werden.

Außerdem untersuchten die Autoren den Einfluß von Keramiken, die im direkten Kontakt mit der Elektrode und der Glasschmelze standen. Die Keramiken lösten sich im Glas auf und veränderten in der Umgebung der Elektrode die Zusammensetzung des Glases. Geschah dieser Prozeß gleichzeitig an beiden Elektroden, wurde keine zusätzliche Spannung gemessen. Änderte sich die Zusammensetzung des Glases nur an einer Elektrode, so wurden Spannungen bis 64 mV gemessen. Die Autoren gingen bei einem Erklärungsversuch davon aus, daß es sich hier um eine Konzentrationszelle handelt und diskutierten, in welcher Form sich Al- und Si-Ionen aus Kaolin in der Schmelze lösen.

Csaki und Dietzel haben in ihrer Arbeit ein elektrochemisches Meßverfahren vorgestellt um Sauerstoffaktivitäten in Glasschmelzen zu messen. Das Verfahren erscheint gegenüber neueren Möglichkeiten arbeitsaufwendig und ungenau. Es wurden jedoch zwei Punkte angesprochen, die von größter Bedeutung bei elektrochemischen Messungen in Glasschmelzen sind.

1. Beeinflussung des Elektrodenpotentials durch die Atmosphäre.

Taucht ein Pt-Draht in eine Schmelze, die nicht mit dem p_{O_2} des Gasraumes im Gleichgewicht steht, wird man ein Potential dieser Elektrode messen, das weder durch die a_{O_2} des Glases noch durch den p_{O_2} des Gases erklärt werden kann. Das Elektrodenpotential liegt zwischen den beiden Werten. Um definierte Verhältnisse an den Elektroden zu bekommen, wurden diese mit Gasen mit bekanntem p_{O_2} gespült.

2. Entstehung von Diffusionspotentialen.

Diffusionspotentiale treten in Elektrolyten auf, die eine gemeinsame Grenzfläche und unterschiedliche Konzentrationen der Ladungsträger besitzen. Schematischer Zellaufbau:

$$\text{Pt}_{\text{O}_2} (p_{\text{O}_2}') \left| \text{Glas} (a_{\text{O}^{2-}}') \right| \left| \text{Glas} (a_{\text{O}^{2-}}'') \right| \text{Pt}_{\text{O}_2} (p_{\text{O}_2}'').$$

Auch bei stromlosen Meßverfahren ist eine Diffusion von Ladungsträgern zu beobachten, die die Konzentrationsunterschiede auszugleichen versucht. Da die Diffusionskoeffizienten verschieden sein können, wird sich eine Raumladung und damit ein Potentialsprung an der Grenze der beiden Elektrolyte ausbilden. Dieses Potential ist zu den Potentialen der Elektroden hinzuzuaddieren. Bei der Messung der Sauerstoffaktivität sollte darauf geachtet werden, daß dieses Potential vermieden wird, da sonst eine Auswertung schwierig oder unmöglich wird.

5. MESSZELLEN MIT FESTELEKTROLYT ZUR SAUERSTOFFAKTIVITÄTSMESSUNG IN GLASSCHMELZEN

5.1 Einseitig geschlossenes Rohr

Die einfachste Möglichkeit, eine Meßzelle zur Sauerstoffaktivitätsbestimmung in Glasschmelzen zu erhalten, ist die Verwendung eines einseitig geschlossenen Rohres (5). Die Referenzelektrode im Rohr wird mit einem Gas mit bekanntem p_{O_2} gespült. Das Rohr mit der Außenelektrode taucht in das Glas ein. Diese Meßanordnung hat viele Nachteile:

Das Rohr aus kub. stab. ZrO_2

- ist gegen Stoß empfindlich,
 - ist wenig temperaturwechselbeständig,
 - ist großer Korrosion ausgesetzt, besonders an der 3-Phasengrenze
- Luft | Gas | ZrO_2 .

Das Rohr muß deshalb öfters gewechselt werden und dies verteuert die Messung erheblich.

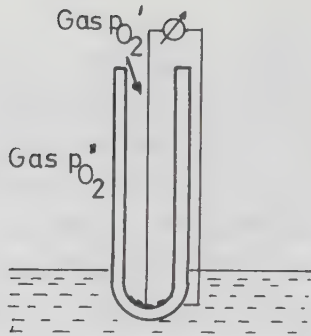


Abb. 5.1 Sauerstoffkonzentrationsmeßzelle aus einseitig geschlossenen ZrO_2 - Rohr

5.2 Verbundsonde mit kub.stab. ZrO_2

5.2.1 Verbundsonden für Messungen in Metallschmelzen (20.21)

Der Sondenkopf besteht aus einem Träger aus Keramik, in dem ein kub. stab. ZrO_2 Stift und die Meßelektrode befestigt sind. Bei der Anwendung in Glasschmelzen besteht die Meßelektrode aus Pt. Die Referenzelektrode im ZrO_2 Stift kann gasgespült sein, oder aus einem Metall/Metalloxidgemisch $\text{Me}/\text{Me}_x\text{O}_y$ bestehen. Der Keramikträger wird auf ein Rohr aus Keramik oder Pappe aufgesetzt, oder mit Hilfe eines keramischen Binders angesintert.

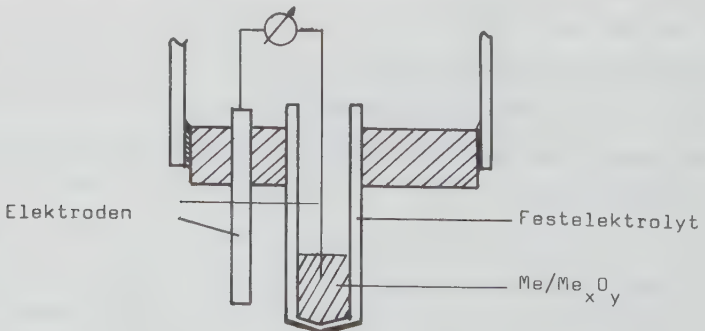


Abb. 5.2.1 Meßkopf einer "Wegwerfsonde"

Dieser Sondentyp kann je nach Ausführung als Kurzzeitsonde, oder auch zu längeren Messungen verwendet werden.

In der Ausführung als Kurzzeitsonde wird die Sonde rasch in die Schmelze getaucht. Hierbei wird auch die Temperatur gemessen. Ab einer bestimmten geringen Veränderung der Temperatur mit der Zeit wird ein EMK-Wert aufgezeichnet. Ob am Meßkopf isotherme Bedingungen herrschen, kann nicht als gesichert angesehen werden. Das Glas wird durch den Wärmefluß in der Umgebung des Meßkopfes sicher abgekühlt werden. Daß sich durch das Abkühlen von Gläsern mit polyvalenten Ionen drastische Änderungen in der Sauerstoffaktivität ergeben, wird in Kap. 16 noch gezeigt.

Außer dem schwerwiegenden systembedingten Fehler bei der Sauerstoffpartialdruckmessung erscheint das Verfahren auch arbeitsaufwendig.

Wird ein Sondenkopf dieser Bauart längere Zeit in der Glasschmelze gelassen, so löst sich der Keramikträger im Glas auf und die Zusammensetzung des Glases verändert sich lokal. Es könnte ein System entstehen $\text{Pt}_{0_2} \mid \text{Glas 1} \parallel \text{Glas 2} \mid \text{ZrO}_2 \mid \text{Pt}_{0_2}$, in dem zwischen Glas 1 und Glas 2 ein Diffusionspotential entsteht, das die Messung verfälscht. Außerdem kann die Sauerstoffaktivität des Glases durch die aufgelöste Keramik verändert werden.

5.2.2 Verbundsonde Pt-Rohr, ZrO_2

Eine von Frey (22) entwickelte Sonde besteht aus einem Pt-Rohr, an das eine kub. stab. ZrO_2 -Tablette angesintert ist. Die Tablette kann auf der Innen- oder Außenseite des Rohres befestigt

sein (27). Auf der Innenseite der Tablette wurde mit Hilfe einer Pt-Paste die Innenelektrode angesintert. Diese Innenelektrode kann mit verschiedenen Gasen gespült werden. In gleicher Weise wurde die Meßelektrode an der Außenseite der Tablette befestigt. Eigene Versuche mit diesem Sondentyp zeigten, daß sich der Verbund der Meßelektrode mit dem Festelektrolyten schon nach einigen Minuten durch den korrosiven Angriff der Glasschmelze löste. Die Meßelektrode bestand somit aus einem einfachen Pt-Draht, der 1 bis 4 cm tief in die Sonde eintauchte. Auf die Bedeutung, die die Form der Meßelektrode auf die Genauigkeit der Messung hat, wird in Kap.10 ausführlich eingegangen.

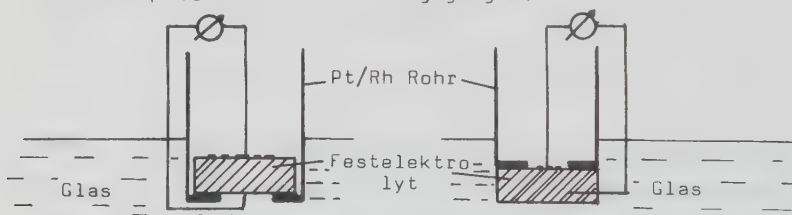


Abb. 5.2.2 Verbundsonde Pt-Rohr, ZrO_2

Mit diesem Sondentyp konnte die Korrosion an der Dreiphasengrenze Luft | Gas | Sonde vermieden werden. Dafür wurde die Lebensdauer dieser Verbundsonden durch den starken korrosiven Angriff an der Dreiphasengrenze Pt | ZrO_2 | Glas begrenzt. Im Falle der innen angesinterten ZrO_2 -Tablette mußte auch mit beschleunigter Korrosion durch Blasenbohren gerechnet werden. War die ZrO_2 -Tablette an der Außenseite angesintert, bestand die Gefahr, daß sie sich vom Pt-Rohr ablöste und in der Schmelze versank.

5.3 Nachführsonde

Die bisher besprochenen Sonden konnten wegen der Korrosion unter industriellen Bedingungen nur einige Tage eingesetzt werden. Wesentlich längere Standzeiten lassen sich mit einer Sonde erreichen, die von Baucke (8) entwickelt wurde. Diese Sonde besteht aus einem kub. stab. ZrO_2 -Rohr, das die Oberfläche der Glasschmelze berührt. Einige Zentimeter über der Glasschmelze ist an der Innenseite des Rohres die Referenzelektrode angebracht. Diese wird mit einem Gas mit bekanntem p_{O_2} gespült. Die Meßelektrode, die sich in der Schmelze befindet, ist großflächig ausgebildet. Zwischen den Elektroden können auch Temperaturunterschiede auftreten. Die Spannung der Meßzelle setzt sich deshalb aus der Differenz der Galvanispannungen g_i der Elektroden und aus dem Anteil zusammen, der durch die Thermokräfte hervorgerufen wird. Löst sich das ZrO_2 -Rohr in der Schmelze, kann es soweit nachgeführt werden, bis der Kontakt wieder hergestellt ist.

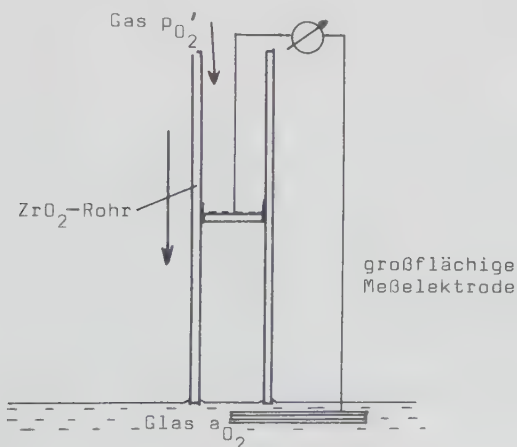


Abb. 5.3 Nachführsonde aus einem ZrO_2 -Rohr

6. HERSTELLUNG DES FESTELEKTROLYTEN

ZrO_2 kann durch 10-40 Mol % Y_2O_3 in einer kubischen Phase in Fluoritstruktur stabilisiert werden. Dieses kub. stab. ZrO_2 ist thermisch stabil und hat über einen großen p_{O_2} - Bereich die Überführungszahl $t_{\text{O}^{2-}} = 1$. Y_2O_3 stab. (12 Gew. % - 17 Gew. %) ZrO_2 von der Firma "Friedrichsfeld GmbH" wurde mit Erfolg zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Gläsern eingesetzt. Allerdings war dieses Material einem starken korrosiven Angriff der Glasschmelze ausgesetzt. Zudem waren nur Tabletten mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 10 mm erhältlich. Die benötigten Zylinder aus kub. stab. ZrO_2 mit einer Höhe von 20-30 mm und einem Durchmesser von 10 mm wurden deshalb selbst hergestellt. Auch wurde versucht, durch veränderte chemische Zusammensetzung die Korrosionsrate herabzusetzen. Es wurde eine Zusammensetzung von 87 Mol % ZrO_2 (Merk; p.a.), 9 Mol % Y_2O_3 (Ventron; p.a.) und 4 Mol % Al_2O_3 (ALCOA; A 16) gewählt. Der Zusatz von Al_2O_3 war auch deshalb nötig, weil das System ZrO_2 - Y_2O_3 auch bei sehr feinen Ausgangspulvern wenig sinteraktiv ist.

Die Pulver wurden einige Stunden in einer rotierenden PVC Flasche mit Al_2O_3 Kugeln und Propanol gemischt. Anschließend wurde das Pulver getrocknet, in einen Silikonbehälter gegeben und bei einem Druck von $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ MN/m}^2$ isostatisch verdichtet. Diese Preßlinge wurden 3 Stunden bei 1680°C gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug etwa 250°K/h . Die verbliebene Restporosität in Form von geschlossenen Poren war 8-12 %. Im Gefügebild konnte außer den ZrO_2 -Körnern und den Poren noch eine dritte Phase beobachtet werden, die sich an den Korngrenzen vorwiegend im Be-

rührungsgebiet dreier Korngrenzen befand. Diese Phase stellte eine Al_2O_3 -reiche Phase dar, die bei Sintertemperatur flüssig ist und dadurch zu einer raschen Verdichtung beiträgt. Dieses Material bewährte sich bei der Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen und Gläsern. Für den Überwiegenden Teil der Messungen wurde ein Material der Zusammensetzung ZrO_2 -90 Mol %, Y_2O_3 - 8 Mol %, Al_2O_3 - 2 Mol % mit einer Restporosität von ca. 4-6 % verwendet, das von Herrn Ruz am Institut hergestellt wurde. Dieses Material ist teilstabilisiert, besitzt einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und zeichnet sich durch eine verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit aus.

7. HERSTELLUNG VON VERBUNDEN

7.1 Herstellung der Sonden

Es wurde gezeigt (22), daß sich eine $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Hülse mittels eines Pt-Sinterringes mit CaO oder Y_2O_3 stab. polykristallinem ZrO_2 verbinden läßt. Diese Technik des Heißpressens konnte mit Erfolg auch beim Verbinden der $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Hülse mit Al_2O_3 -haltigen Y_2O_3 stab. ZrO_2 und mit CaO oder Y_2O_3 stab. Einkristallen angewendet werden. Außer dem Pt-Sinterring bewährten sich auch Legierungen aus $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ und $\text{Pt}_{80}\text{Rh}_{20}$. Die Verbunde ließen sich schon bei Maximaltemperaturen von 1650°C und 5 min Haltezeit herstellen. Bei höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten verbiegt sich der mit 3-4 kg belastete Al_2O_3 -Preßstempel leicht. Große Sorgfalt

muß auf eine plane, fein polierte ($0,25 \mu\text{m}$ Diamant) und gesäuberte Oberfläche der Keramik gelegt werden. Die Justierung der Preßstempel konnte mit formgetreuen Teflonführungshülsen verbessert werden. Ein exakt senkrecht wirkender Druck auf die Verbindungsebenen ist vor allem bei der Herstellung der langen (1m) $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbundsonden wichtig. Diese Sonden bestehen aus einem Al_2O_3 -Rohr (Außendurchmesser $\varnothing = 8 \text{ mm}$, Innendurchmesser $\varnothing = 5 \text{ mm}$) variabler Länge, einem kub. stab. ZrO_2 -Zylinder und einem Pt-Zwischenring (Abb. 7.1).

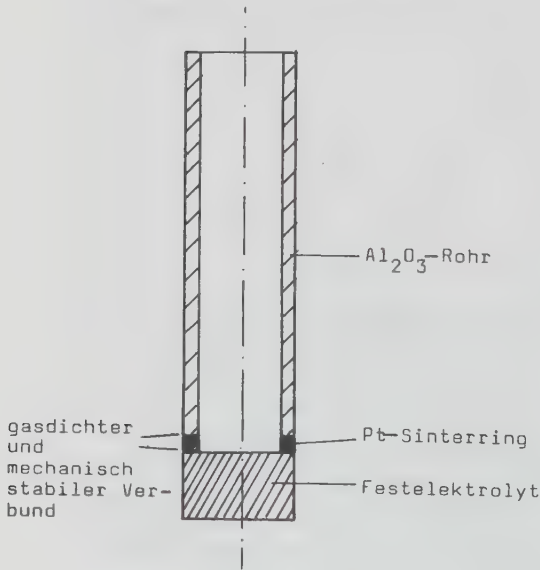


Abb. 7.1
 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbundsonde

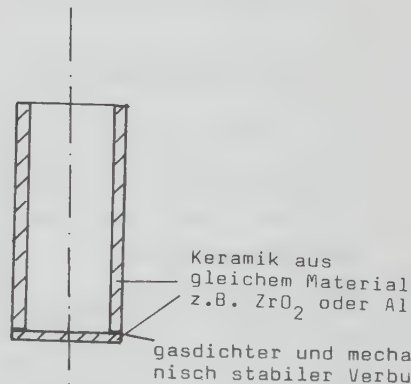


Abb. 7.2
Keramikverbund Rohr-Tablette

Der Ausdehnungskoeffizient von Al_2O_3 $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist vom Ausdehnungskoeffizienten des kub. stab. ZrO_2 $\alpha_{\text{ZrO}_2} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

so verschieden, daß kein direkter Verbund hergestellt werden kann. Der Pt-Zwischenring stellt die gasdichte Verbindung mit diesen Keramiken her und verringert durch plastische Verformung die Spannung, die beim Abkühlen zwischen den Bauteilen entsteht. In diesem Fall entsteht die Zugspannung, die im ZrO_2 -Zylinder zu Rissen führen kann. Um Risse völlig zu vermeiden, ist es notwendig, in Abhängigkeit des Al_2O_3 Rohrdurchmessers auch die Dicke des Pt-Ringes anzugleichen. Im Falle des Al_2O_3 -Rohres mit 8 mm Außendurchmesser konnte eine erforderliche Mindestdicke für den Pt-Ring von 0,2-0,3 mm ermittelt werden. Wird das ZrO_2 durch ZrSiO_4 mit dem niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{ZrSiO}_4} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ersetzt, ist ebenfalls eine Mindestdicke des Pt-Ringes von 0,2-0,3 mm nötig, um diesmal Risse im Al_2O_3 -Rohr zu vermeiden.

7.2 Herstellung eines Keramik-Keramik Verbundes

Verbunde zwischen einem Keramikrohr und einer Keramiktablette aus demselben Material können direkt ohne Pt-Zwischenring hergestellt werden. Das Herstellungsverfahren bleibt unverändert. Ein offenes ZrO_2 -Rohr konnte so mit einer ZrO_2 -Tablette zu einem einseitig geschlossenem Rohr mit planem Ende verbunden werden (Abb. 7.2).

Auch ein Versuch mit Al_2O_3 Material zur Herstellung eines Preßstempels hatte Erfolg. Um einen gasdichten Verbund zu produzieren, ist es natürlich nötig, daß die Kontaktflächen der Tablette und des Rohres plan und poliert ($1 \mu\text{m}$ Diamant) sind.

8. AUSWAHL UND HERSTELLUNG DER GLÄSER.

Um die Sondereigenschaften zu testen und die Meßelektrode zu studieren, wurden Modellgläser verwendet.

Glas A hatte die Zusammensetzung 74 Mol % SiO_2 , 16 Mol % Na_2O , 10 Mol % CaO . Bei Gläsern mit polyvalenten Ionen wurde der Anteil von SiO_2 entsprechend verringert. Das SiO_2 wurde in Form von gemahlenem Bergkristall zugeführt. Das Na_2O und CaO ¹⁾ wurde als Carbonat zugegeben. Diese Gemenge wurden in einem Mittelfrequenzofen im Pt-Tiegel bei 1450°C 3 Stunden lang geschmolzen. Die Schmelze wurde hierbei gerührt. Auf diese Weise ließen sich auf einmal Glasmengen von 1 kg herstellen. Vor der Weiterverwendung wurden die größeren Glasstücke erhitzt, mit Preßluft angeblasen und so zerkleinert.

Glas B ist reicher an Alkali und Erdalkali. Es setzte sich folgendermaßen zusammen: 66 Mol % SiO_2 , 22 Mol % Na_2O , 12 Mol % CaO .

Dieser Herstellungsweg ist mit dem des Glases A identisch.

Glas C war ein Boraxglas $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ²⁾. Der Anteil der hinzugefügten polyvalenten Ionen wurde auf die Gesamtzusammensetzung bezogen.

Diese Gläser wurden in einem Pt Tiegel 3 Stunden bei 950°C erschmolzen. Bei dieser Temperatur sind sie so dünnflüssig, daß auf das Rühren verzichtet werden konnte. Da diese Gläser stark hygroskopisch sind, wurden sie in einem Exsikkator trocken gelagert.

1) Merk; p.a.

2) Merk; p.a. wasserfrei, 69 Gew.% B_2O_3 ; 31 Gew.% Na_2O

9. DER AUFBAU DER MESSAPPARATUR

Die konstruktive Auslegung der Meßapparatur, wie sie von Frey (23) vorgeschlagen wurde, mußte in dieser Arbeit in einigen wesentlichen Punkten verändert werden. Dies soll anhand einer Skizze verdeutlicht werden, die stark in die Breite verzerrt ist. Einzelheiten, wie Thermoelemente oder Innenelektroden usw. wurden nicht gezeichnet.

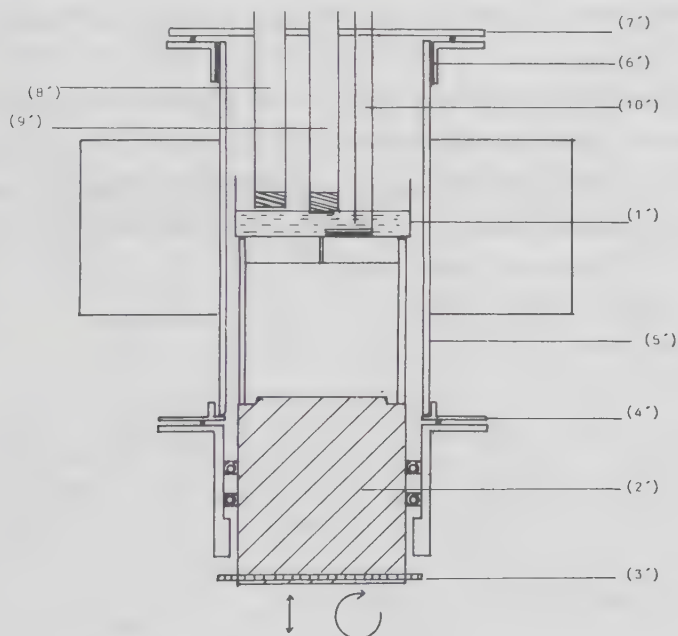


Abb. 9 Skizze der Meßapparatur

(1') Pt-Tiegel, (2') Drehmechanismus, (3') Zahnrad, (4') Stützring, (5') Ofenschutzrohr, (6') Klebeverbindung, (7') Stahlflansch, (8') Gassonde, (9') Glassonde, (10') Elektroden und Thermoelemente

Der Tiegel (1'), in dem sich das Glas befindet, besteht aus einer $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ -Legierung. Er ist 4 cm hoch, hat einen Durchmesser von 4 cm und besitzt am Boden Pt-Bleche, die exakt in die ausgesägten Schlitzte des Keramikstützrohres passen. Dies ermöglicht die Kraftübertragung bei einer Rotation des Tiegels.

Das Keramikstützrohr steht auf einem Metallzylinder (2'), der in der Höhe verschiebbar ist und über ein Zahnrad (3') in Rotation versetzt werden kann. Dieser Zylinder und das Gehäuse sind mit einem Ring (4') verschraubt, der auch das Ofenschutzrohr (5') hält.

Da auch bei Temperaturwechsel eine definierte Ofenatmosphäre gefordert war und mit erheblichen Längenänderungen des Ofenschutzrohres zu rechnen ist, muß das zweite Ende des Rohres frei beweglich sein. Deshalb wurde ein Flansch (6') mit an das Al_2O_3 -Rohr geklebt. Die Klebeverbindung wurde extra mit Luft gekühlt. An diesen Flansch konnte der Deckel (7') mit den Führungen für Sonden, Elektroden und Thermoelemente befestigt werden.

Im Ofenraum befindet sich wenige Millimeter über der Schmelze eine Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbundsonde (8') zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks des Gasraumes. Das Konzept, den Sauerstoffpartialdruck des Gases in einem zweiten Ofen zu messen (23), erwies sich als ungeeignet, da es zu viele Fehlerquellen zuließ und auch erhebliche Verzögerungszeiten auftraten.

Eine zweite Sonde (9') berührt die Schmelze und ermöglicht so Sauerstoffaktivitätsmessungen. Darüberhinaus befinden sich Elektroden und Thermoelemente (10') im Ofenraum oder in der Glas-schmelze.

Die Abstände zwischen den Sonden und den Pt-Drähten waren vorher genau vermessen. Die Höhe der Glasbadoberfläche relativ zu den Sonden konnte sehr genau ermittelt und eingestellt werden, weil ein hochnormiges Spannungsmeßgerät nur dann einen deutlichen Wert anzeigt, wenn der Stromkreis über die Eingänge geschlossen ist. Beim langsamen Hochschieben des Tiegels konnte so genau ermittelt werden, wann ein Pt-Draht oder eine Sonde in das Glas eintaucht und damit den Stromkreis schließt. Auf diese Weise kann z.B. ein Draht genau mit einer gewünschten Länge und reproduzierbar eingetaucht werden (siehe auch Kap. 10). Es kann auch erreicht werden, daß eine Sonde nur die Glasoberfläche berührt (siehe auch Kap. 10).

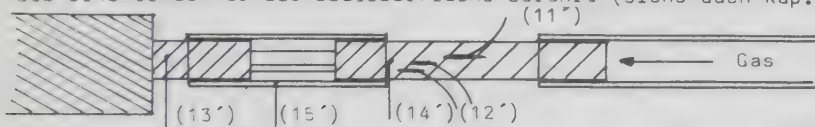


Abb. 9.1 Innenelektrodenanschluß mit Gaszuführung und Thermoelement

In der Detailskizze (Abb. 9.1) ist eine Möglichkeit des Anschlusses für die sehr empfindliche Innenelektrode abgebildet.

Ein Draht für die Innenelektrode (11') und die Ableitungen eines Thermoelements (12') werden durch ein 4-Kapillarenrohr (13') zur Sondenspitze geleitet. In einem zweiten kurzen 4-Kapillarenrohr (14') wurden die Drähte durch Schlitze geführt. Diese Schlitze wurden gasdicht verklebt. Zwischen den Kapillarröhrchen wird gasdicht ein Kunststoffschlauch (15') aufgeschrumpft. Durch einen zweiten Schlauchanschluß kann das Spülgas so durch Rohr (14') und dann durch alle Öffnungen des Rohres (13') bis zur Sondenspitze geleitet werden.

Diese Anordnung hat sich als reparaturfreundlich und leicht handhabbar erwiesen.

10. DIE MESSELEKTRODE

10.1 Änderung der Zellenspannung bei einer Relativbewegung zwischen der Meßelektrode und der Glasschmelze

Eine Pt-ZrO₂ Verbundsonde taucht bei 1258° C in eine Glasschmelze des Modelglases A ein. Die Eintauchtiefe der Sonde und der Meßelektrode, die aus einem Draht mit 1 mm Durchmesser besteht, beträgt 3 cm. Das Glas wurde mit Luft ($p_{O_2} = 0,21$) equilibriert. Die Referenzelektrode wird ebenfalls mit Luft gespült. Die Zellspannung für den Gleichgewichtsfall ist dann 0. Wird die Luft des Ofenraumes gegen N₂ ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}$) ausgetauscht (in Abb.10.1 durch $L \downarrow N_2$ symbolisiert), verringert sich der Sauerstoffpartialdruck. Mit der Gassonde konnte verfolgt werden, daß nach ca. 15 min. der Sauerstoffpartialdruck des Gasraumes bei $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ sich zeitlich nicht mehr verändert. Das Glas wird sich mit diesem neuen p_{O_2} ins Gleichgewicht setzen. Die Zellspannung verändert sich zu negativen Werten. Läßt man den Tiegel nach 2 Stunden (bei Punkt A) rotieren, was eine Relativbewegung zwischen der Schmelze und der nicht zentrisch angeordneten Meßelektrode bewirkt, so verändert sich die Spannung sofort bis fast zur Ausgangsspannung (Punkt B). Die Rotation wird in der Abbildung durch  angedeutet. Wird die Rotation wieder gestoppt (Punkt C), erhöht sich

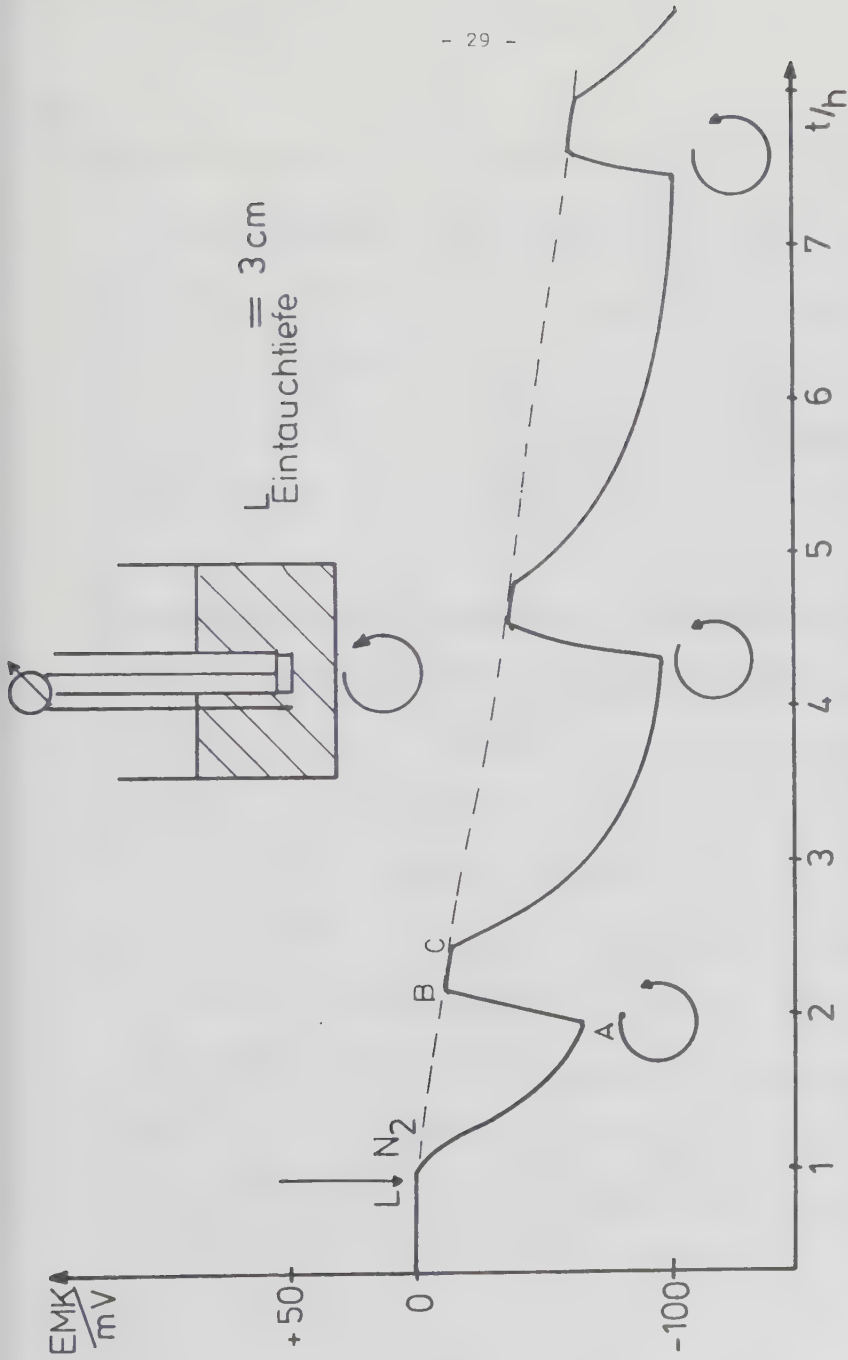


Abb. 10.1 Änderung der Zellspannung bei einer Relativbewegung zwischen der Meßelektrode und der Glasschmelze

Der Tiegel wird mit Hilfe eines Keramikrohres und eines Antriebsmechanismus um seine Mittelachse gedreht.

die Spannung zu negativen Werten. Dies kann mehrmals wiederholt werden.

Durch die Rotation wird neues Glas an die Elektrode gebracht. Dieses Glas hat sich offenbar noch nicht so stark mit der Ofenatmosphäre ins Gleichgewicht setzen können, wie das Glas, das sich unmittelbar an der Oberfläche der Elektrode befunden hat. Die tatsächliche Sauerstoffaktivität des Glases wird also durch die gestrichelte Linie wiedergegeben. Durch diese Meßanordnung wurde eine zu rasche Gleichgewichtseinstellung mit dem Ofengas vorgetäuscht.

10.2 Einfluß der Größe der Meßelektrode auf die Meßgenauigkeit

In der Skizze in Abb. 10.2 ist ein Tiegel mit Glasschmelze dargestellt. Eine Sonde mißt den Sauerstoffpartialdruck des Gasraumes, die zweite Sonde taucht in das Glas ein. Außerdem befinden sich drei Meßelektroden in der Schmelze. Sie haben die Längen 2, 19 und 30 cm. Ihre Eintauchtiefe ist jedoch mit 2 cm gleich, da die Elektroden 2 und 3 spiralförmig aufgewickelt wurden. Das Glas ist wieder Modellglas A und die Temperatur beträgt 1400°C . Das Spülgas der Referenzelektrode ist Luft. Auch die Ofenatmosphäre ist zunächst Luft, mit der das Glas equilibriert worden ist. Leitet man statt Luft Sauerstoff ($\text{L} \rightarrow \text{O}_2$) in den Ofen, zeigt die Gassonde den raschen Wechsel des Sauerstoffpartialdruckes an. In Abb. 10.2 verdeutlicht die gepunktete Linie die Spannungsänderung der Gasmeßzelle. Fast ebenso schnell verändert sich das Potential der Elektrode 1 (durchgezogene Linie). Erheblich

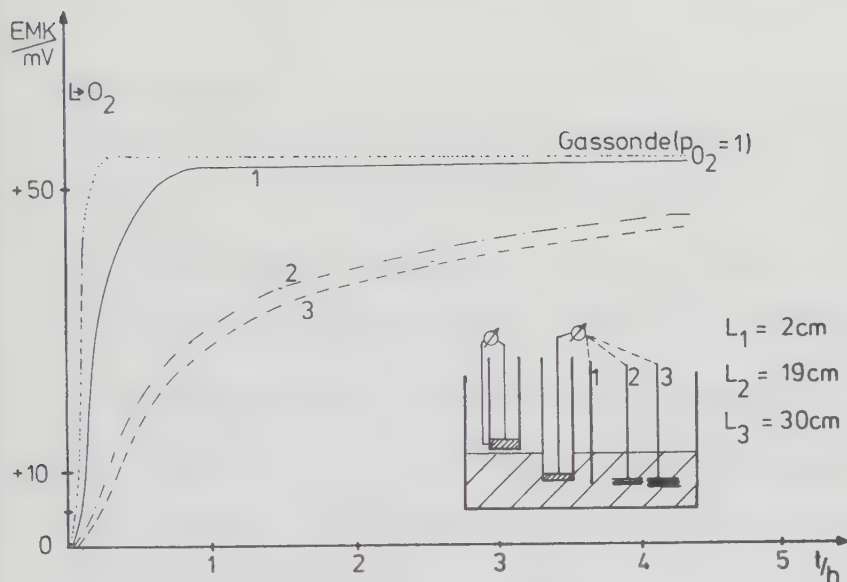


Abb. 10.2 Einfluß der Größe der Meßelektrode auf die Richtigkeit der Aktivitätsmessung in der Glasschmelze

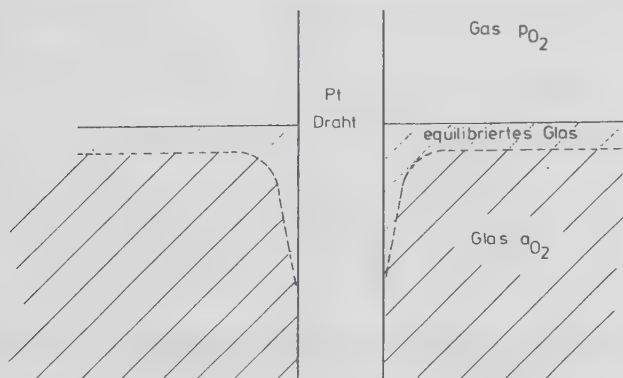


Abb. 10.2.1 Gleichgewichtseinstellung der a_{O_2} am Pt-Draht

langsamer verändern sich die Potentiale der Elektroden 2 und 3. Das Glas in der Elektrodenumgebung erreicht offenbar schneller ein Gleichgewicht mit der Atmosphäre, als Glas ohne einen Grenzflächenkontakt. Da die Elektroden verschieden lang sind, aber gleich tief eintauchen, scheint es beschleunigte Transportvorgänge an der Elektrodenoberfläche zu geben, die zu dieser Equilibrierung führen.

Diese Equilibrierung ist ein Prozeß, der an der 3-Phasengrenze Glas | Pt | Gas beginnt, und der immer dann stattfindet, wenn die Sauerstoffaktivität des Glases vom Sauerstoffpartialdruck des Gases verschieden ist. Würde sich das Glas nur durch Diffusionsprozesse und nicht auch durch Konvektion mit dem Gas ins Gleichgewicht setzen, könnte nach einer gewissen Reaktionszeit die Diffusionsfront durch die gerade strichlierte Linie wiedergegeben werden. Könnte man diese Linie bis zum Pt-Draht (Meßelektrode) durchzeichnen, würde sich das Potential der Elektrode entsprechend dem Größenverhältnis der Kontaktflächen mit dem equilibrierten und dem nichtequilibrierten Glas einstellen. Gerade in den Fällen, in denen sich die Sauerstoffaktivität des Glases nur gering mit dem Sauerstoffpartialdruck des Gases ins Gleichgewicht setzt (industrielle Praxis), könnte dann mit einem einfachen Draht gemessen werden. Tatsächlich fördert die Grenzfläche der Elektrode eine Gleichgewichtseinstellung mit dem Gas (Kap. 10.1; 10.2). Die strichlierte Equilibrierungslinie in Abb. 10.2.1 ist deshalb an der Grenzfläche gekrümmt gezeichnet. Ist die Oberfläche der Elektrode im Glas klein, kann die Elektrodenumgebung schon nach kurzen

Meßzeiten equilibriert sein. Mit der Meßzelle wird dann der Partialdruck des Gases und nicht mehr die Aktivität des Glases gemessen. Zur Lösung dieses Problems müßte man die Elektrodenoberfläche deutlich vergrößern. Hierbei bleibt noch eine Meßunsicherheit bestehen. In Glasschmelzen ist jedoch immer mit Konvektionen und Strömungen zu rechnen. Und gerade bei großflächigen Elektroden führt der Transport von Glas an die Elektrodenoberfläche zu verlässlichen Messungen. Eine Möglichkeit zur Lösung des Problems wäre die Elimination der Dreiphasengrenze Gas | Pt | Glas, indem der Pt-Draht in die Keramik eingesintert würde. Da sich die Keramik in der Schmelze auflösen würde, müßte die Korrosion beobachtet und die Elektrode nachgeschoben werden. Dies ist sicherlich recht aufwendig. Vor allem besteht auch die Gefahr, daß sich durch die gelöste Keramik die Zusammensetzung des Glases in der Elektrodenumgebung ändert. Die Folge wären dann zusätzliche Diffusionspotentiale (Kap. 4). Möglicherweise könnte eine Elektrode (Abb.10.2.2) befriedigen, deren Dreiphasengrenze Gas | Pt | Glas abgedeckt ist. Sie müßte großflächig sein und ihr größter Oberflächenteil dürfte nicht mit gelösten Stoffen der Keramik in Berührung kommen.

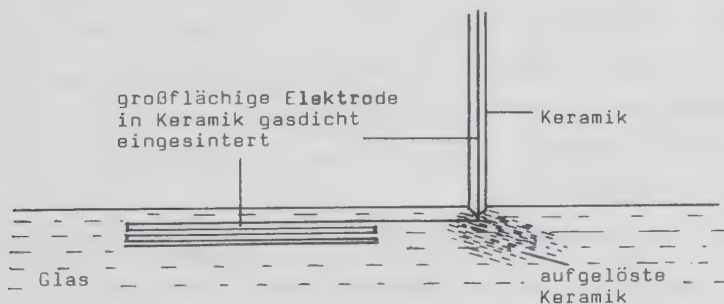


Abb. 10.2.1 Vorschlag zur Konstruktion der Meßelektrode

10.3 Zellspannung zwischen Pt-Drähten in Glasschmelzen

Eine Spannung zwischen zwei Pt-Drähten, die in eine Glasschmelze tauchen, tritt dann auf, wenn ihre Galvanispannungen g_i verschieden sind. Ein Draht, der nur sehr wenig in die Schmelze eintaucht, z.B. 1 mm, hat ein Elektrodenpotential, das vom Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre bestimmt ist. Der aufgewickelte zweite Draht, dessen Gesamtlänge mit 1 m sehr groß war, wurde ebenfalls in die Schmelze getaucht (Abb.10.3.1). Das Potential dieser Elektrode wird hauptsächlich durch die Sauerstoffaktivität des Glases bestimmt. Das Glas war Modellglas A, das vor der Messung mit Luft equilibriert worden war. Die Temperatur betrug 1400°C (vgl. Kap. 10.1). Beim Wechsel der Ofenatmosphäre von Luft nach Sauerstoff änderte sich das Potential der kurzen Elektrode sofort, das Potential der großen Elektrode dagegen wesentlich langsamer. In Abb.10.3.2 ist dies am starken Spannungsanstieg bis 50 mV zu erkennen. Die Spannung fällt dann wieder ab. Dadurch wird angezeigt, daß sich das Potential der großen Elektrode ändert und das Gas sich mit der Ofenatmosphäre ins Gleichgewicht setzt. Diese Meßmethode kann auch herangezogen werden, um die Sauerstoffaktivität des Glases zu bestimmen. Dazu ist es allerdings nötig, das Potential der kurzen Elektrode zu kennen. Deshalb muß der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre gemessen werden. Dies kann mit Verbundsonden geschehen, wobei keine Korrosionsprobleme durch das Glas auftreten.

Je größer der Partialdruckunterschied der ausgetauschten Gase, desto größer ist auch der zu erwartende Spannungsanstieg. Der

gemessene Spannungsanstieg bei Austausch der Luft gegen Stickstoff ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}$) blieb jedoch deutlich gegenüber dem berechneten Wert zurück. Dies kann auf einen Abbau der Spannungen durch die Leitfähigkeit der Luft zurückzuführen sein. Es kann aber auch sein, daß für die Glasschmelze mit den vielen beweglichen Ladungsträgern nicht ohne weiteres die Nernstgleichung gilt, sondern daß auch kompliziertere Gesetze gelten können (siehe Kap. 3.3). Änderungen der Sauerstoffaktivität aufgrund von Redoxreaktionen bei Temperaturwechseln konnten dagegen mit dieser Anordnung gut verfolgt werden.

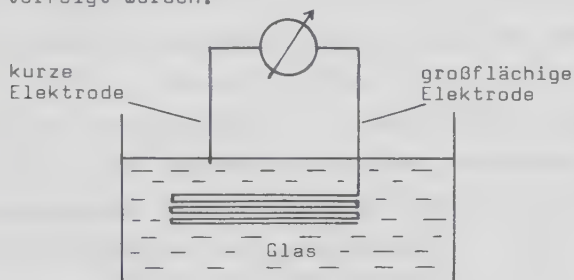


Abb. 10.3.1 Darstellung zweier unterschiedlich großen Pt-Elektroden in einer Glasschmelze

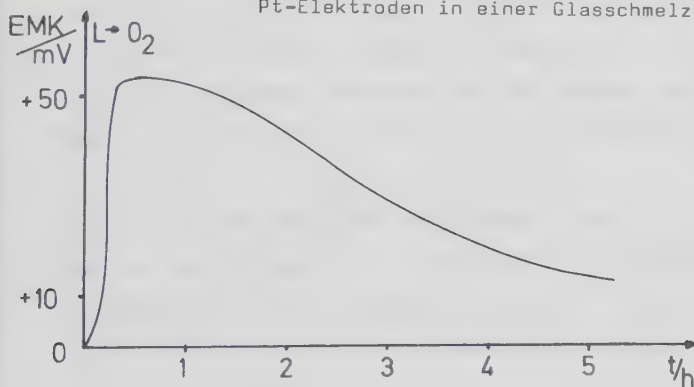


Abb. 10.3.2 Zeitlicher Spannungsverlauf für die beiden Elektroden aus Abb. 10.3.1

11. MESSUNG DER SAUERSTOFFAKTIVITÄT IN GLÄSERN VERSCHIEDENER ZUSAMMENSETZUNG

11.1 Messung der Sauerstoffaktivität in Gläsern verschiedener Basizität

Die Basizität von Gläsern wird durch die Aktivität der O^{2-} Ionen beschrieben. Die Aktivität der O^{2-} Ionen in Gläsern wird durch die Zusammensetzung bestimmt. Man kann z.B. die Basizität und damit auch die Aktivität von O^{2-} Ionen durch Zugabe von Alkali-
ionen erhöhen. Da O^{2-} Ionen nach Gleichung (3.1) und (3.2) für das Potential der Elektroden eine Rolle spielen, wurde der Einfluß der Basizität auf die Zellspannung studiert.

Die Gläser A und B wurden jeweils bei einer Temperatur von $1400^{\circ}C$ mit Luft ins Gleichgewicht gebracht. Die Zellspannung wurde mit einer Verbundsonde registriert. Die Referenzelektrode wurde ebenfalls mit Luft gespült. Für Glas A ergab sich eine Zellspannung von +2 mV, für Glas B eine Spannung von +1 mV.

In einem zweiten Versuch wurden die Gläser mit Sauerstoff ins Gleichgewicht gebracht und die Referenzelektrode wurde mit Luft gespült. Bei Glas A betrug die Zellspannung +53 mV, bei Glas B ebenfalls. 56 mV sind bei einer Berechnung nach der Nernstgleichung zu erwarten.

Das Glas C wurde im ersten Versuch bei $900^{\circ}C$ mit Luft equilibriert. Die Zellspannung betrug -1 mV. Nach der Gleichgewichtseinstellung mit Sauerstoff erhöhte sich die Spannung auf +39 mV. Nach der Berechnung sind +40 mV zu erwarten.

Abweichungen bis zu 3 mV können ohne weiteres mit Temperaturdifferenzen der Elektroden erklärt werden. Ein Einfluß der Sauerstoffaktivität auf die Sauerstoffaktivitätsmessung mit der Verbundsonde konnte somit nicht beobachtet werden.

11.2 Messung der Sauerstoffaktivität in Gläsern mit polyvalenten Ionen

In Gläsern mit polyvalenten Ionen ist neben den Sauerstoffreaktionen (Gl.(3.1),(3.2)) eine weitere Redoxreaktion (2.3) möglich. Findet an der Elektrode eine weitere unabhängige Reaktion statt, spricht man von Mischelektroden und Mischpotentialen. Inwieweit das Potential der Meßelektrode von der zweiten Reaktion beeinflußt wird, wurde anhand von eisen- und manganhaltigen Gläsern untersucht.

Eisen und auch Mangan stellen in Gläsern ein Gleichgewicht zwischen der zwei- und dreiwertigen Stufe ein.



In einem ersten Versuch wurde Glas A mit 0,4 Mol % Fe_2O_3 bei 1400°C an Luft equilibriert. Die Referenzelektrode der ZrO_2 -Verbundsonde wurde ebenfalls mit Luft gespült. Die Zellspannung nach der Gleichgewichtseinstellung betrug -1 mV. Wurde das Glas mit einer Sauerstoffatmosphäre equilibriert, erhöhte sich die Spannung auf +55 mV. Die entsprechenden Daten für ein Glas A mit 0,4 Mol % Mn_2O_3 lauten: Equilibriert mit Luft 0 mV, equilibriert mit Sauerstoff +53 mV.

Die Abweichung der Spannungen der nach Gleichung (3.5) berech-

neten Werten liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Meßsystems. Das Potential der Meßelektrode stellt sich entsprechend der Sauerstoffaktivität des Glases ein. Die Sauerstoffaktivität von Gläsern mit polyvalenten Ionen kann bei dieser niedrigen Konzentration mit der ZrO_2 -Verbundsonde gemessen werden, das heißt, ein Mischpotential tritt nicht auf.

12. KORROSION DES FESTELEKTROLYTMATERIALS

Die Korrosion des Festelektrolyten durch die Schmelze ist der begrenzende Faktor für die Einsatzzeit einer ZrO_2 -Verbundsonde. Eine besonders drastische Auflösung des kub. stab. ZrO_2 ist an der Dreiphasengrenze Gas | ZrO_2 | Glas (siehe Kap. 5.1) und Pt | ZrO_2 | Glas zu beobachten. Der Abtrag des Festelektrolytmaterials an diesen Stellen kann in Glas A bei $1400^\circ C$ 1 mm/24 h übersteigen. Die Breite der Haftzone des Pt- ZrO_2 Verbundes beträgt nur etwa 2 mm. Dieser Verbund bildet daher die Schwachstelle des Systems. Die Korrosionsrate des kub. stab. ZrO_2 im Gebiet der Zweiphasengrenze Glas | ZrO_2 liegt bei $1400^\circ C$ unter 1 mm/24 h. Nur Y_2O_3 stab. ZrO_2 ist für die Anwendung in Glasschmelzen geeignet. Gut bewährt hat sich das Y_2O_3 stab. ZrO_2 mit 2 Mol % Al_2O_3 . Das polykristalline ZrO_2 wird durch das Glas zersetzt und bildet eine Schicht aus kleinen Teilchen ($\varnothing$ 1-3 μm) an der Phasengrenze. Diese Schicht hat eine Breite von 5 bis 20 μm . Darüber hinaus dringt das Glas auch in die Korngrenze ein und löst so ZrO_2 Körner aus dem Verbund. Deshalb wurde auch ein einkristallines Y_2O_3 stab. ZrO_2 verwendet. Die Abtragsrate des Einkristalls ist jedoch

mit der des polykristallinen Materials vergleichbar. Es zeigte sich, daß beim Einkristall außer der feinkörnigen äußeren Schicht noch eine zweite, deutlich unterscheidbare Schicht mit erheblich größeren Körnern entsteht ($\varnothing$ 5-10 μm). Zwischen diesen Körnern befindet sich Glas, das im SiO_2 - und CaO -Gehalt kaum von der Zusammensetzung der Glasschmelze abweicht. Im elektrochemischen Verhalten und in der Beständigkeit zeigte das einkristalline ZrO_2 keine signifikanten Vorteile gegenüber dem polykristallinen ZrO_2 .

13. MESSPRINZIP EINER ZrO_2 -SONDE ZUR BESTIMMUNG DER SAUERSTOFF-AKTIVITÄT IN GLÄSERN:

Die Meßzelle setzt sich aus zwei ionenleitenden Phasen (ZrO_2 , Glas) und den elektronenleitenden Phasen (Pt-Elektroden) zusammen.



Das innere Potential φ ist auch im stromlosen Fall nur innerhalb einer homogenen Phase konstant. An den Phasengrenzen ändert es seinen Wert. Dies gilt nicht nur für die Phasengrenze Metall/Elektrolyt, sondern auch für die Phasengrenze zwischen zwei Ionenleitern. Im Gegensatz zur Gassonde (Kap. 3.1), ist bei der Glassonde mit einem zusätzlichen Potentialsprung für das innere Potential φ_i an der Phasengrenze $\text{ZrO}_2 \parallel \text{Glas}$ zu rechnen (Abb. 13).

Auch das chemische Potential μ_i der Reaktionsteilnehmer kann im Glas verschieden von dem im ZrO_2 sein. Für die Erfüllung der Gleichgewichtsbedingung bei potentiometrischen Messungen ist das

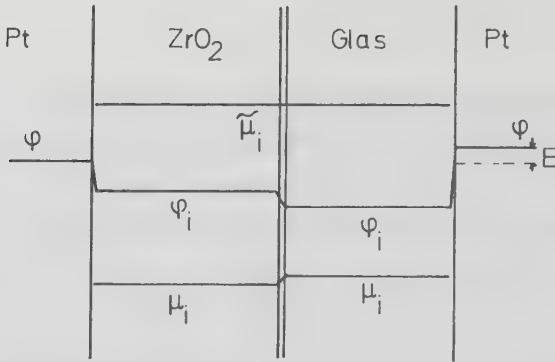


Abb.13 Schematische Darstellung einer ZrO_2 -Sonde zur a_{O_2} Bestimmung

elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ (Gleichung 2.8) von Bedeutung.

Im elektrochemischen Gleichgewicht nimmt $\tilde{\mu}_i$ in den beiden Phasen denselben Wert an. Daß die Gleichgewichtsbedingung innerhalb dieser Meßzelle erfüllbar ist, konnte experimentell gezeigt werden, indem die Gläser mit Gasen mit verschiedenem p_{O_2}'' ins Gleichgewicht ($p_{\text{O}_2}'' \rightleftharpoons a_{\text{O}_2}$) gebracht wurden und die Zellspannung der Gassonde gleich der der Glassonde war ($E_1 = E_2$). In der Nernstgleichung zur Berechnung der Zellspannung bei Gasen

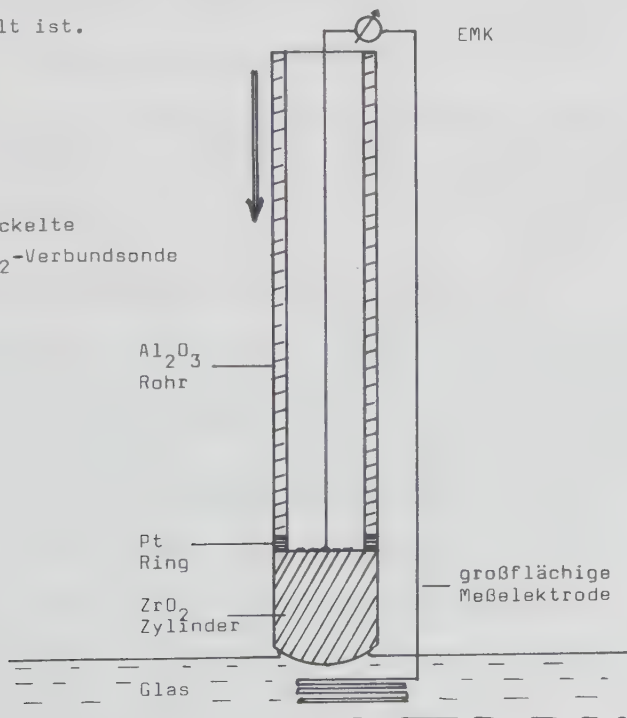
$$E_1 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{O}_2}''}{p_{\text{O}_2}'} \quad (13.1)$$

kann deshalb das p_{O_2}' durch die Sauerstoffaktivität a_{O_2} ersetzt werden. Außerdem waren die Gleichungen 13.1 und 13.2 bei Gläsern mit verschiedenen Aktivitäten von O^{2-} erfüllt. In den Gläsern war das chemische Potential μ_{O_2} verschieden, und damit auch der Sprung des Potentials an der Phasengrenze $\text{ZrO}_2 | \text{Glas}$. Auch für diesen Fall wurde ein ideales Meßverhalten der Zelle beobachtet. Dies bedeutet, daß das chemische Potential μ_i durch das innere Potential φ_i so weit kompensiert wurde, daß sich für das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ keine Änderung an der Phasengrenze $\text{ZrO}_2 | \text{Glas}$ ergab. Daraus muß geschlossen werden, daß sich kein Diffusionspotential an der Phasengrenze $\text{ZrO}_2 | \text{Glas}$ aufbaut.

14. AUFBAU, EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN EINER NEU ENTWICKELTEN Al_2O_3 - ZrO_2 -VERBUNDSONDE

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Sauerstoffsonde ist eine Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbundsonde (Abb. 14) und besteht aus einem Al_2O_3 -Rohr wählbarer Länge, an das mit Hilfe eines Pt-Sinterringes ein kub. stab. ZrO_2 -Zylinder befestigt wurde. Die Meßelektrode besteht aus einem Pt-Draht, der in die Schmelze eintaucht und großflächig ausgebildet ist. Der ZrO_2 -Zylinder berührt nur die Oberfläche. Der Stromkreis zwischen der Innenelektrode und der Meßelektrode wird durch das ionenleitende Glas und das ZrO_2 hergestellt. Wird dieser Stromkreis durch Abtragung des ZrO_2 unterbrochen, kann die Sonde soweit nachgeschoben werden, bis der Kontakt wieder hergestellt ist.

Abb. 14
Neu entwickelte
 Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbundsonde



Die Al_2O_3 - ZrO_2 Verbundsonde

- kann verwendet werden, um mit Hilfe des Nachführprinzips über lange Zeiträume die Sauerstoffaktivität zu bestimmen. Eine Sonde mit einem 3 cm langen ZrO_2 -Zylinder sollte einige Wochen einsetzbar sein. Im Einzelfall ist auch zu prüfen, ob Temperaturunterschiede zwischen den Elektroden auftreten.
- kann benutzt werden, um im Inneren des Schmelzbades lokal die Sauerstoffaktivität zu messen. Dies wird durch das thermisch stabile Al_2O_3 -Rohr möglich, dessen Länge den Erfordernissen angepaßt werden kann.
- ist auch zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen geeignet. Für den ZrO_2 -Körper genügt dann eine Höhe von wenigen Millimetern. Insbesondere bei Verwendung von teilstabilisiertem ZrO_2 kann diese Sonde auch schnelle Temperaturwechsel vertragen.

Die Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbundsonde erfüllt eine Reihe von Anforderungen:

- Die genaue Messung der Sauerstoffaktivität ist möglich.
- Die Standzeit dieser Sonde in Natron-Kalk-Silikatschmelze beträgt Wochen.
- Sie ist erheblich billiger als eine Pt-ZrO_2 -Verbundsonde.
- Sie ist vielseitig verwendbar.
- Sie kann lang gewählt werden und erleichtert so das Anschließen der Gasspülung und der elektrischen Leitungen.
- Sie ist temperaturwechselbeständig. So war fünfmaliges Aufheizen mit 60 K/min auf 1000°C ohne Beschädigung möglich.

15. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SAUERSTOFFPARTIALDRUCKMESSUNGEN

15.1 Schmelzverhalten eines sulfathaltigen Glases

Mit Hilfe der ZrO_2 - Verbundsonde wurde die Sauerstoffpartialdruckänderung beim Einschmelzen eines Gemenges verfolgt, das in der Industrie Verwendung findet. Die Bestandteile des erschmolzenen Glases sind in Tabelle 15.1 aufgelistet. Im Gemenge befand sich auch ein Kohlenstoffanteil, der nicht aufgelistet ist.

SiO_2	69,5 Gew.-%	MgO	0,3 Gew.-%
Al_2O_3	0,85	BaO	7,0
Fe_2O_3	0,02	Na_2O	11,5
TiO_2	0,07	K_2O	4,3
CaO	6,00	SO_3	0,4

Tab. 15.1 Analyse der Glaszusammensetzung

Die Sonde wurde bei Raumtemperatur in den Tiegel mit 80 g Gemenge gesteckt. Die MeBelektrode war unter Verwendung von Pt-Paste am Festelektrolyt angesintert, da auch die Gasreaktionen bei niedrigeren Temperaturen verfolgt werden sollten. Die Ofenatmosphäre war Luft, die Referenzelektrode wurde ebenfalls mit Luft gespült. In einem ersten Versuch wurde das Gemenge mit 300 K/h aufgeheizt, in einem zweiten Versuch mit 900 K/h. Die gemessenen Zellspannungen als Funktion der Temperatur sind in Abb. 15.1 aufgetragen. Die Aufzeichnungen beginnen bei $800^{\circ}C$. Der Kurvenverlauf für die große Aufheizgeschwindigkeit scheint bei niedrigerer Temperatur versetzt. Dies kann mit den nicht isothermen Verhältnissen bei diesen Temperaturen erklärt werden. Bei $800^{\circ}C$ ist das Gemenge

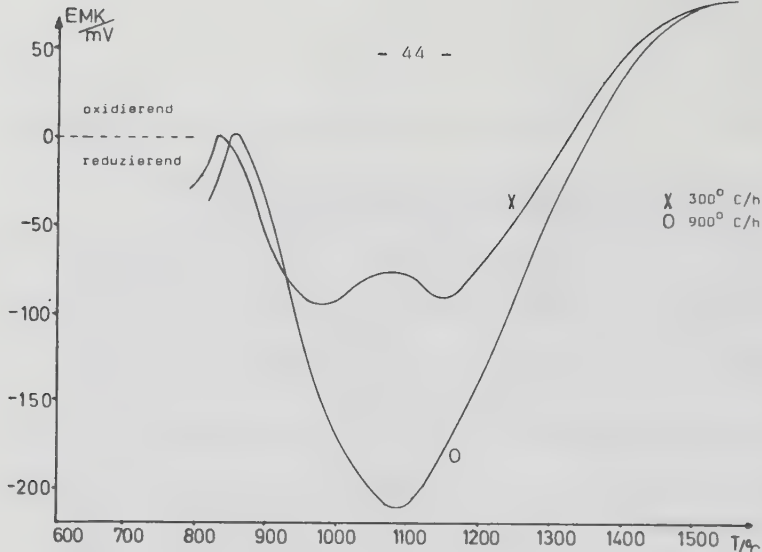
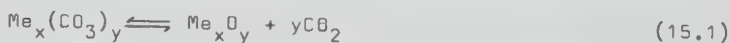
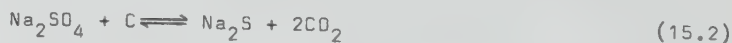


Abb. 15.1 Änderung des p_{O_2} eines Gemenges mit der Aufheizgeschwindigkeit
noch nicht aufgeschmolzen, deshalb wird der Sauerstoffpartialdruck des Gases gemessen. Die einzelnen möglichen Reaktionen sind in der Literatur ausführlich besprochen (1,7,24,25).

Ab etwa 850°C ist eine starke Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks zu beobachten. Bei diesen Temperaturen zersetzen sich die Karbonate unter CO_2 -Entwicklung.



In Parallelversuchen wurde festgestellt, daß diese Reaktion allein nur zu einer Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks von 1 bis 2 Zehnerpotenzen führt. Die starke reduzierende Wirkung ist vor allem der Oxidation des Kohlenstoffes zuzuschreiben. Dies hat zur Folge, daß ein Teil des Sulfats zu Sulfid reduziert wird.



Das Natriumsulfid bildet mit dem Natriumsulfat eutektische Schmelzen, die die Quarzteilchen bedecken und so für das Einschmelzverhalten eines Gemenges von größter Bedeutung sind. Die Menge des gebildeten Sulfids wird vom Sauerstoffpartialdruck bestimmt.

Der Einfluß des Kohlenstoffanteils auf den Sauerstoffpartialdruck wurde in der Literatur (7) diskutiert.

In Abb. 15.1 ist zu sehen, daß der Sauerstoffpartialdruck in Versuch 1 weit weniger absinkt als in Versuch 2. Dies liegt daran, daß bei der niedrigen Aufheizgeschwindigkeit ein Austausch mit der Ofenatmosphäre möglich war. Zuerst konnte die Luft noch in das "offene" Gemenge gelangen. Bei höheren Temperaturen konnte der Austausch beim langsamen Zerplatzen größerer Blasen erfolgen. Wird schnell aufgeheizt (Versuch 2), ist ein Austausch mit der Atmosphäre weniger leicht möglich. Der Sauerstoffpartialdruck sinkt bei 1050° C wesentlich stärker ab. Bei weiter steigenden Temperaturen beginnt die Dissoziation des restlichen Na₂SO₄ und damit die Zersetzung des SO₃. Der Sauerstoffpartialdruck steigt bei beiden Schmelzen bis 1 bar an.



Obwohl die Sulfatläuterung unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit ist, kann der Sauerstoffpartialdruck bei etwa 1000° C einen großen Einfluß auf die Viskosität der Schmelze haben und so für die Homogenität des Glases von Bedeutung sein.

In den kontinuierlich betriebenen Glaswannen der Industrie wird das Gemenge durch die Einlegemaschinen homogen eingebracht. Trotzdem könnten sich auch dort in den Randgebieten des Gemenges und in abgelösten Gemengeteilen Sauerstoffpartialdruckverhältnisse einstellen, die von den Verhältnissen des rasch eingebrachten Gemenges verschieden sind.

15.2 Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit

Durch aufwendige Versuche stellten Sasabe und Goto (26) fest, daß die physikalische Löslichkeit von Sauerstoff bei steigender Temperatur etwas abnahm. Andere Autoren (27, 28, 29) fanden dagegen in Schmelzen mit geringerer Basizität, daß sich die physikalische Löslichkeit von Gasen in der Schmelze bei steigenden Temperaturen erhöhte.

Mit der ZrO_2 -Verbundsonde wurde in eigenen Versuchen die Änderung der Sauerstoffaktivität bei Temperaturänderungen in Modellglas A und B untersucht (Abb. 15.2).

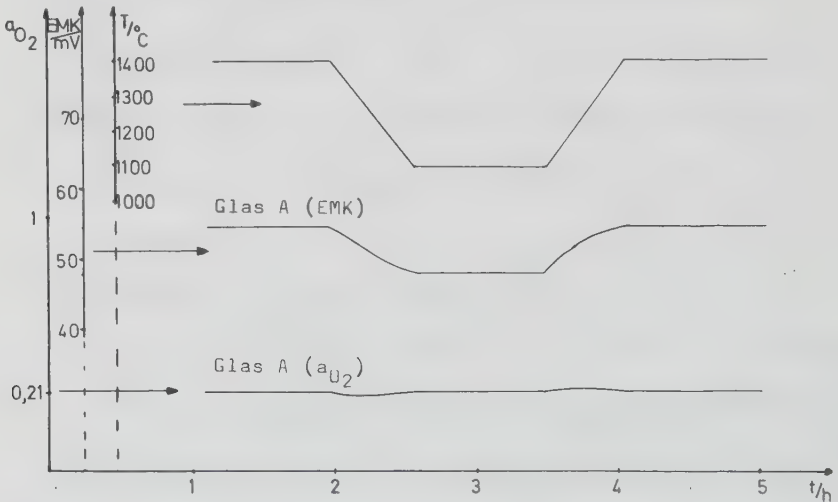


Abb. 15.2 Änderung der a_{O_2} bei Temperaturwechseln

Zunächst wurde Glas A bei $1400^\circ C$ mit Luft equilibriert. Die Referenzelektrode wurde mit Sauerstoff gespült, die Zellspannung von 54 mV zeigte die Gleichgewichtseinstellung an. Dann wurde das Glas mit 450 K./h von $T_1 = 1400^\circ C$ auf $T_2 = 1100^\circ C$ abgekühlt, und bei dieser Temperatur 45 Minuten belassen. Die Zellspannung erniedrigte sich auf 46 mV und veränderte während der Haltezeit

diesen Wert nicht. Nach dem Wiederaufheizen auf 1400°C stellte sich wieder eine Zellspannung von 54 mV ein. Wird die Zellspannung mit Hilfe der Nernstgleichung in die Sauerstoffaktivität a_{O_2} umgerechnet, ist zu erkennen, daß die Sauerstoffaktivität durch die Temperaturveränderung sehr gering beeinflusst wurde. Die geringfügige Änderung bei den Temperaturwechseln kann mit Temperaturunterschieden zwischen den Elektroden erklärt werden. Mit der Sonde wird die Aktivität a_{O_2} und nicht die Konzentration c_{O_2} gemessen. Es gilt die Beziehung:

$$\text{bei } T_1 \quad c_{\text{O}_2}(T_1) \cdot \gamma_{\text{O}_2}(T_1) = a_{\text{O}_2}(T_1) \quad (15.2.1)$$

$$\text{bei } T_2 \quad c_{\text{O}_2}(T_2) \cdot \gamma_{\text{O}_2}(T_2) = a_{\text{O}_2}(T_2) \quad (15.2.2)$$

γ : Aktivitätskoeffizient

Beim raschen Abkühlen von 1400°C auf 1100°C kann ein merklicher Austausch von Sauerstoff zwischen dem Ofengas und dem Glas ausgeschlossen werden. Das Glas ist bei diesen Bedingungen als ein abgeschlossener Reaktionsraum anzusehen, in dem das physikalisch gelöste O_2 keine Reaktionspartner hat. Deshalb ist $c_{\text{O}_2}(T_1) = c_{\text{O}_2}(T_2)$.

Hätte sich die Löslichkeit von O_2 beim Abkühlen verkleinert, so würde sich die Aktivität des Sauerstoffes erhöhen. Wäre dieser Prozeß besonders ausgeprägt gewesen, hätte die a_{O_2} den Wert 1 erreicht und es wäre eine Blasenbildung aufgetreten. Eine Erhöhung der Löslichkeit von O_2 beim Abkühlen würde die a_{O_2} erniedrigen.

Tatsächlich wurde keine Änderung der a_{O_2} ($a_{\text{O}_2}(T_1) = a_{\text{O}_2}(T_2)$) beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß die Löslichkeit von O_2 in dem betrachteten Temperaturbereich von der Temperatur unabhängig ist. Das gleiche Ergebnis wurde auch für Glas B erhalten.

15.3 Die Sauerstoffaktivität in Gläsern mit polyvalenten Ionen bei Temperaturänderungen

Die Gleichgewichtskonstante k_a vieler chemischer Reaktionen ist von der Temperatur abhängig. k_a ist definiert durch das Verhältnis der Aktivitäten der Produkte zu deren Ausgangsstoffen.

$$k_a = \frac{\prod a_i^{v_i} \text{ Produkte}}{\prod a_j^{v_j} \text{ Ausgangsstoffe}} \quad (15.3.1)$$

Bei der Glasherstellung wird die exotherme Wärmetönung der As- oder Sb-Reaktionen mit Sauerstoff bei der Läuterung ausgenutzt.



Eine Temperaturzunahme führt aufgrund der Zersetzung des 5 wertigen Arsenoxids As_2O_5 zum 3 wertigen As_2O_3 zu einer Sauerstoffabgabe. In der Literatur (7, 30) wurde gezeigt, daß dabei die Sauerstoffaktivität bis etwas über 1 bar steigt und die Blasenbildung einsetzt ("primärer Läutereffekt"). Beim Abkühlen läuft die Rückreaktion ab und der Sauerstoff in den verbliebenen kleinen Bläschen wird resorbiert. Die Sauerstoffaktivität nimmt stark ab ("sekundärer Läutereffekt"). Dieses Verhalten konnte auch

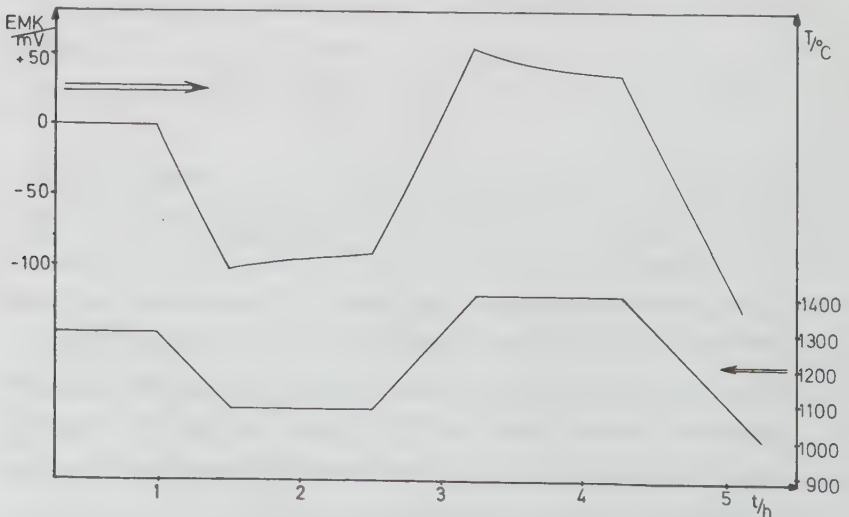


Abb. 15.3.1 Zellspannungsänderung eines Fe-haltigen Glases A bei Temperaturwechseln

bei Fe-, Mn- und Ce-haltigen Gläsern beobachtet werden. In Abb. 15.3.1 wird gezeigt, wie sich die Sauerstoffaktivität bei Temperaturwechseln des Glases A mit 0,4 Mol % Fe_2O_3 ändert. Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Sauerstoffaktivität, bei Erniedrigung sinkt sie. Der Unterschied zu einem Glas A mit 0,4 Mol % As_2O_3 liegt in der Steigung $\frac{dE}{dT}$ der Zellspannung. Ein Glas A mit 0,4 Mol % As_2O_3 verändert den Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturwechseln wesentlich stärker als Glas A mit 0,4 Mol % Ce_2O_3 . Die Zellspannungen bei Temperaturwechseln für As-, Fe-, Mn- und Ce-haltigen Gläsern sind in Abb. 15.3.2 aufgetragen.

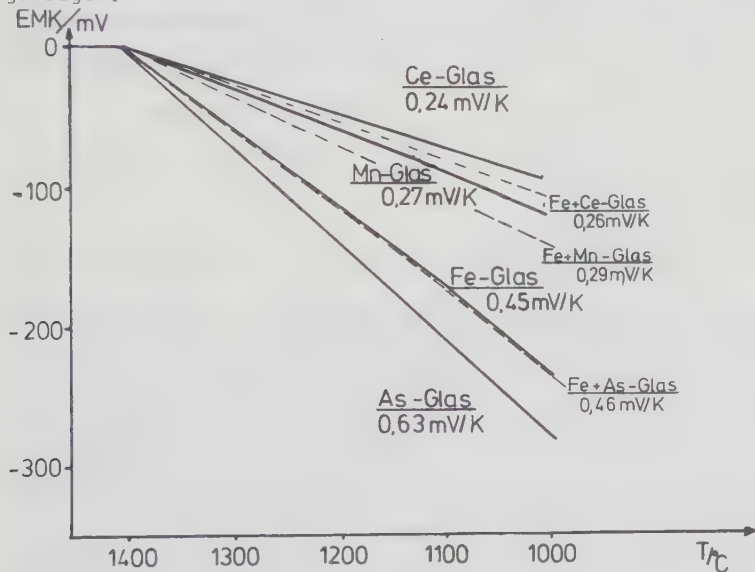


Abb. 15.3.2 a_{O_2} Änderung bei Temperaturwechsel K/h verschiedener Gläser
Für Glas A mit 0,4 Mol % Ce_2O_3 wurde für $\frac{dE}{dT}$ ein Wert von 0,24 mV/K gemessen; für Glas A mit 0,4 Mol % Mn_2O_3 ein Wert von 0,27 mV/K; Für Glas A mit 0,4 Mol % Fe_2O_3 ein Wert von 0,45 mV/K und für das Glas A mit 0,4 Mol % As_2O_3 ein Wert von 0,63 mV/K. Die Gläser wurden vor der Messung mit Luft equilibriert, die Referenz-

elektrode ebenfalls mit Luft gespült. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug 450 K/h und dadurch wurde ein quasi "abgeschlossenes" System in Bezug auf den Sauerstoffgehalt gewährleistet. Diese Werte $\frac{dE}{dT}$ konnten mit der ZrO_2 -Verbundsonde und auch mit der Pt-Drahtanordnung (Kap. 10.3) gemessen werden. Für das Fe- und Mn-haltige Glas nimmt $\frac{dE}{dT}$ bei Temperaturen kleiner $1100^\circ C$ etwas zu. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte, die aus mehreren Temperaturwechseln ermittelt wurden. Die Extremwerte differierten von diesen Werten um bis zu $\pm 0,4 - 0,5 mV/K$. Trotzdem zeigt das As-haltige Glas mit $0,63 mV/K$ eine gute Übereinstimmung mit einem von Baucke (8) angegebenen Wert von $0,61 mV/K$. Die Zellspannungen werden durch die Gesamtkonzentration der polyvalenten Ionen wenig beeinflusst.

Die Gleichgewichtskonstante k für Gleichung 15.3.2 ist stark von der Temperatur abhängig.

$$k_a = \frac{a(As_2O_5)}{a(As_2O_3) a(O_2)} \quad (15.3.3)$$

Bei Temperaturerniedrigung ist mit keinem Reaktionsumsatz zu rechnen. Der physikalisch gelöste Sauerstoff, der zu einem Reaktionsumsatz nötig wäre, steht nur in den geringen Mengen von einigen ppm zur Verfügung. Die Konzentration von As^{3+} und As^{5+} ist etwa um den Faktor 10^3 größer. Ändert sich die Gleichgewichtskonstante k_a bei Temperaturwechseln, wird das Verhältnis $a(As_2O_5)/a(As_2O_3)$ nahezu unverändert bleiben, während ein quantitativ geringer Umsatz von O_2 zu drastischen Änderungen der a_{O_2} führt.

Vor allem bei höheren Temperaturen kann sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Reaktionsteilnehmern einstellen. Für chemische Gleichgewichte ist $\Delta G_R = 0$. Es gilt dann:

$$\Delta V_R dp - \Delta S_R dT + RT d \ln k_a = 0 \quad (15.3.4)$$

Für $p=\text{const.}$, d.h. $dp=0$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\Delta S_R dT = RT \, d \ln k_a \quad (15.3.5)$$

und mit $\Delta S_R = \frac{\Delta H_R}{T}$ ergibt sich :

$$\ln \frac{k_{a2}}{k_{a1}} = \frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (15.3.6)$$

Unter der Voraussetzung, daß ein chemisches Gleichgewicht eingestellt ist, daß sich die Redoxverhältnisse beim Abkühlen nicht ändern und daß die Reaktion der Metallionen das Elektrodenpotential nicht zusätzlich verändert, kann eine Abschätzung von ΔH_R für die Redoxreaktion vorgenommen werden. Das Verhältnis von k_{a2} / k_{a1} reduziert sich dann auf das Verhältnis der Sauerstoffaktivitäten $a_{O_2}(1) / a_{O_2}(2)$.

Reaktionsteilnehmer	$\Delta H_R / \text{kJ}$
As	401
Fe	338
Mn	167
Ge	117

Tab. 15.3.1 Reaktionsenthalpien polyvalenter Ionen in Glas A

Die Werte in Tab. 15.3.1 zeigen die gleiche Tendenz wie die Werte, die aus Equilibrierungsexperimenten gewonnen wurden (Kap. 16.4). Die Reihenfolge ist dieselbe, die Werte liegen in der gleichen Größenordnung.

In Abb. 15.3.2 sind strichliert auch Zellspannungen angegeben, die für Gläser gemessen wurden, die zwei Ionenpaare enthielten. Die Gesamtkonzentration blieb mit 0,4 Mol % dieselbe. Jedes

Ionenpaar wurde in einer Konzentration von 0,2 Mol % zugegeben. Es ist zu erkennen, daß die gemessenen Werte keineswegs einem Mittelwert entsprechen. Die Zellspannung wird sehr stark durch das Ionenpaar mit der geringeren $\frac{dE}{dT}$ bestimmt. Am Beispiel des Fe + Mn-haltigen Glases ist zu sehen, daß bei 1100° C die Zellspannung um 45 mV kleiner ist als beim reinen Fe-Glas und um 9 mV größer als im reinen Mn-Glas. Den veränderten Sauerstoffaktivitäten entsprechend werden sich auch die Redox-Verhältnisse der polyvalenten Ionen verändern.

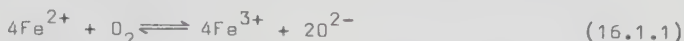


In der Schmelze kann immer nur eine Sauerstoffaktivität vorliegen, auch wenn sich zwei Redoxpaare in der Schmelze befinden. Damit die Redoxionen bei der gegenüber den Einzelreaktionen geänderten Sauerstoffaktivität ein chemisches Gleichgewicht erreichen, müssen sich die Wertigkeitsverhältnisse der Redoxpaare ändern. Dies kann geschehen, indem die Redoxionen untereinander reagieren und ihre Wertigkeiten entsprechend einstellen. In dem besprochenen Fall sollte sich das Eisen auf Kosten des Mangans während des Abkühlens aufoxidieren. Dadurch vergrößert sich das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Verhältnis. Dieses Verhältnis steht aber mit einer höheren Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht. Die Sauerstoffaktivität nimmt deshalb weniger ab. Je geringer $\frac{dE}{dT}$ ist, umso stärker ist die Wirkung des betreffenden Oxids als Oxidationsmittel.

16. POLYVALENTE IONEN IN GLÄSERN

16.1 Grundlagen und Literaturübersicht

Die Redoxreaktion von Fe-Ionen in Gläsern ist von Johnston (11) sowie von Paul (15) und Douglas (31) mit der Gleichung



beschrieben worden.

Verschiedene Autoren (32) kritisierten an dieser Gleichung, daß das O^{2-} -Ion in dieser Schreibweise mit dem Fe^{3+} -Ion auf einer Seite steht. Es ist nämlich bekannt, daß mit steigender Basizität des Glases die meisten Redoxverhältnisse zum höherwertigen Ion verschoben werden. Die Basizität wird anhand der Konzentration oder mit der Aktivität von O^{2-} beschrieben. Dietzel (3) hat, um diesem Befund zu genügen, schon frühzeitig eine Gleichung vorge-schlagen, die den Einfluß der Basizität auf das Redoxverhältnis "richtig" wiedergibt.



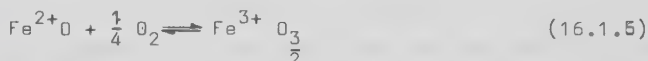
Das Fe^{2+} -Ion wird hier als vollständig dissoziiertes Ion betrachtet, während das Fe^{3+} -Ion mit zwei Sauerstoffliganden fest verbunden ist. Das O^{2-} -Ion erhält den Faktor 6. Es lassen sich auch leicht Gleichungen angeben, bei denen das O^{2-} -Ion andere Faktoren aufweist, wenn das Fe^{2+} - oder das Fe^{3+} -Ion nicht oder nur teilweise dissoziiert vorliegt.



usw.

Tatsächlich ist bisher nicht genau bekannt, mit wievielen Sauerstoffliganden die einzelnen Ionen in der Schmelze fest verbunden sind. Auch Rückschlüsse aus Messungen am festen Glas bei Raumtemperatur auf die Verhältnisse in der Schmelze erscheinen problematisch. Der Einfluß der O^{2-} -Ionen auf die Aktivitätskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Spezies ist verschieden, kann aber nicht nur durch eine Umformung der Reaktionsgleichung erfaßt werden.

Generell kann man sagen, daß alle Schreibweisen, auch die der reinen Oxide



zu dem Ergebnis führen, daß der $-\log p_{O_2}$ gegen $\log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ aufgetragen eine Gerade mit der Steigung 4 ergibt. Dies ist auch experimentell bestätigt worden.

$$-\log p_{O_2} = 4 \log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} + c \quad (16.1.6)$$

Die Frage, in welcher Weise das Wertigkeitsverhältnis eines Ionenpaares durch ein zweites verändert wird, ist von großer Bedeutung für die Glasherstellung. Die Meinung in der Literatur (33, 34, 35, 36, 37 - 44, 10) über die verantwortlichen Triebkräfte und die Mechanismen der Wechselwirkung gehen weit auseinander. Es werden Redoxreaktionen bei Schmelztemperaturen diskutiert und Reaktionen während des Abkühlens vorgeschlagen.

Tress (10) ordnete die Ionenpaare anhand von thermodynamischen Daten der reinen Oxide. Weyl (9) fand eine Reihenfolge, indem er untersuchte, welches Ionenpaar von welchem anderen Ionenpaar oxidiert oder reduziert wurde. Das Bestreben beider war es, in Analogie zur Naßchemie mit Standardredoxpotentialen die Wechsel-

Tress		Weyl	
CrO ₃	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	Cr ₂ O ₃
As ₂ O ₅	As ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	MnO
Sb ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	CeO ₂	Ce ₂ O ₃
Mn ₂ O ₃	MnO	As ₂ O ₅	As ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	FeO	Sb ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃
SnO ₂	SnO	Fe ₂ O ₃	FeO
reines Oxid		Oxide in Na-Ca-Silikatgläsern	

Tab. 16.1 Redoxreihe polyvalenter Ionen nach Tress und Weyl.
Die jeweils höherstehenden Oxide sollen als Oxidationsmittel wirken.

wirkung zu erklären. Das Potential einer Redoxreaktion von M^n und M^{n-m} kann beschrieben werden:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M_1}^{(m+n)}}{a_{M_1}^m} \quad (16.1.7)$$

Für ein zweites Ionenpaar gilt:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{tF} \ln \frac{a_{M_2}^{(r+t)}}{a_{M_2}^r} \quad (16.1.8)$$

Im Gleichgewicht gilt dann: $E_1 = E_2$ und

$$\begin{aligned} E^0 &= E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{a_{M_1}^{(m)+}}{a_{M_1}^{(m+n)+}} \right)^n \cdot \left(\frac{a_{M_2}^{(r+t)+}}{a_{M_2}^{r+}} \right)^t \right] \\ &= \frac{RT}{F} \ln k \end{aligned} \quad (16.1.9)$$

In einer Auftragung von $\log \frac{a_{M_1}^{(m+n)}}{a_{M_1}^m}$ gegen $\log \frac{a_{M_2}^{(r+t)+}}{a_{M_2}^{r+}}$

sollte eine Gerade erhalten werden. Dies wurde auch versucht, doch nach Einschätzung der Autoren (43, 15) konnten keine klaren Aussagen getroffen werden, da die quantitative Erfassung

aller Ionen Schwierigkeiten bereitet.

Es gibt auch Ansätze, die Wechselwirkung der polyvalenten Ionen durch Reaktionen beim Abkühlen zu erklären. Die Autoren (43, 45) gehen davon aus, daß sich die Aktivitätskoeffizienten der polyvalenten Ionen während des Abkühlens ändern. Geschieht dies bei den Ionenpaaren verschieden stark, kann durch eine Redoxreaktion zwischen den Ionenpaaren die freie Enthalpie des Systems erniedrigt werden. Diese Reaktion sollte bis zum Einfrierbereich des Glases stattfinden.

16.2 Equilibrieren von Gläsern mit polyvalenten Ionen

Um Gläser mit einer definiert eingestellten Sauerstoffaktivität zu erhalten, konnte nicht der Tammannofen (Kap.9) verwendet werden, da die Equilibrierung der Gläser vor allem bei niedrigen Temperaturen viel zu lange gedauert hätte (einige Tage bis Wochen). Außerdem sollten die polyvalenten Ionen nach dem Abkühlen quantitativ erfaßt werden und dies schließt eine Verunreinigung aus, die entsteht, wenn eine ZrO_2 -Sonde in das Glas eintaucht und das ZrO_2 sich auflöst. Deshalb wurde das Glas in einem rotierenden Pt-Tiegel in einem weiteren Ofen mit den eingestellten Sauerstoffpartialdrücken equilibriert (Abb. 16.2).

Das Ofenrohr wurde mit Sauerstoff, Luft, Stickstoff und $CO/CO_2 = 1/100$ gespült. Der Bereich des Sauerstoffpartialdrucks reichte von $p_{O_2} = 1$ bis $p_{O_2} = 10^{-6}$. Der Sauerstoffpartialdruck im Ofenraum wurde mit einer Verbundsonde aus einem ZrO_2 -Rohr und einer ZrO_2 -Tablette (Kap. 7.2) kontrolliert. Jeweils 6 g Glas wurden bei einer Temperatur von $1080^{\circ}C$ bis $1400^{\circ}C$ erschmolzen. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde durch Beobachtung so gewählt, daß

das Glas im Tiegelboden durchgemischt wurde und nicht an den Seitenwänden haftete. Die Equilibrierungszeiten wurden für die jeweiligen Temperaturen durch das Redoxverhältnis bestimmt. Änderte sich das Verhältnis nicht mehr, wurde das Glas als equilibriert angesehen.

Ein ähnlicher apparativer Aufbau wurde schon in der Literatur (12,13,46) vorgestellt.

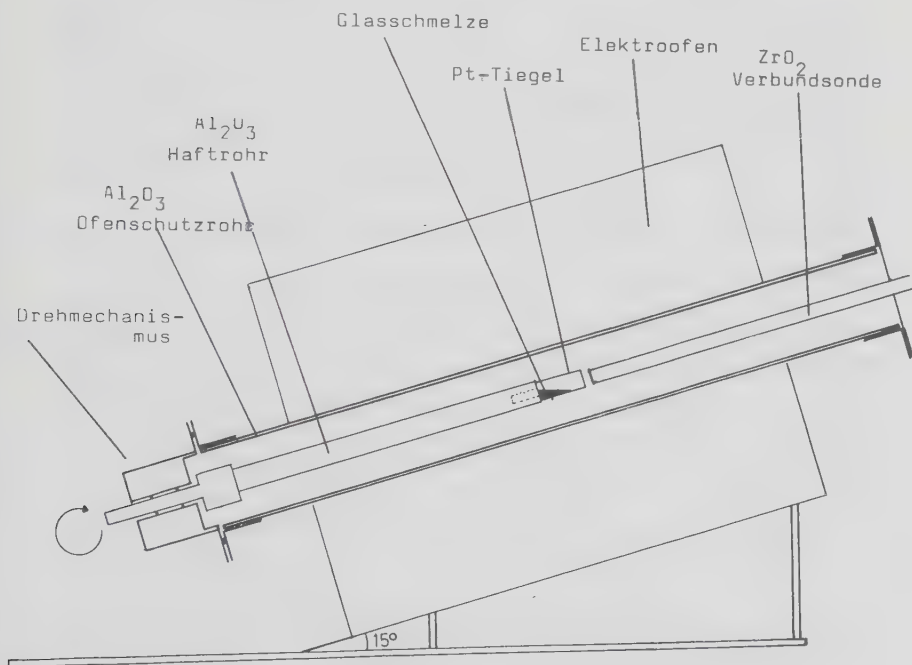


Abb. 16.2 Schematischer Versuchsaufbau eines Drehrohrrofens zum Equilibrieren von Glasschmelzen

16.3 Quantitative Bestimmung der Ionenkonzentration

Zur Bestimmung der Konzentration einzelner Wertigkeitsstufen der Fe-, Ce- und Mn-Ionen wurden chemische und physikalische Methoden verwendet. Bei allen chemischen Methoden wird ein Glaspulver in eine HF-H₂SO₄-H₂O-Mischung aufgelöst. Befänden sich zwei Redoxpaare im Glas, würden diese nach dem Lösungsprozeß sofort untereinander nach Gleichung 16.1.9 reagieren und ihre Wertigkeiten ändern. Deshalb ließen sich nach chemischen Verfahren quantitative Analysen nur von Gläsern mit einem Ionenpaar anfertigen. Mit diesen Werten konnten die physikalischen Methoden, die optische Spektroskopie (VIS, NIR) und die Elektronenspinresonanz (ESR) eingeeicht werden. Da bei diesen Methoden das Glas nicht aufgelöst wird, sind die einzelnen Wertigkeitsstufen von mehreren Ionenpaaren in einem Glas der Messung zugänglich.

Bei den chemischen Bestimmungen wurden die Gläser mit Fe- oder Mn-Ionen in einer speziellen Apparatur unter Luftabschluß aufgeschlossen. Sowohl über das Glaspulver als auch durch das Lösungsgemisch wurde nachgereinigtes Argon geleitet, um den Sauerstoff auszutreiben. Das Fluor wurde nach dem Lösungsvorgang mit Borsäure gebunden. Der Fe²⁺-Gehalt wurde photometrisch nach der o-Phenanthroliniumchlorid-Methode unter Messung der Extinktion bei 510 nm bestimmt (47). Durch eine Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid wurde das Fe³⁺ in die zweiwertige Stufe überführt und so der Gesamteisengehalt ermittelt. Der Fe³⁺-Anteil ergab sich aus der Differenz der beiden Werte.

Der Mn^{3+} -Gehalt wurde durch eine Titration bestimmt. In die Lösung wurde KJ-Lösung gegeben und das entstandene Jod wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert (48). Eine andere Möglichkeit ist die Zugabe einer Fe^{2+} -Lösung und die Rücktitration mit einer Ce^{4+} -Lösung. Der Gesamtmengehalt wurde mit der Atomabsorption festgestellt.

Das $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Verhältnis konnte mit einer potentiometrischen Titration mittels einer Fe^{2+} -Lösung bestimmt werden (46, 49). Das Ce^{4+} wird durch das Fe^{2+} nach Gleichung 16.1.9 vollständig umgesetzt. Die Reaktion wurde anhand der Zellspannung verfolgt. Der Gesamtcergehalt wurde nach der Oxidation des Ce^{3+} mit AgNO_3 und Ammoniumperoxodisulfat ermittelt. Der Ce^{4+} -Anteil berechnet sich aus der Differenz dieser Analysen.

Bei den physikalischen Methoden wurden die Absorptionsspektren der Gläser mit einem Beckmann-Spektrometer DK-2A in Transmission aufgenommen. Die Proben wurden planparallel geschliffen und poliert (Dicke 2 mm). Abb. 16.3.1 zeigt einige Spektren von Mn-haltigen Glas A (0,4 Mol% Mn_2O_3). Die Absorptionsbande bei 470 nm ist auf das Mn^{3+} zurückzuführen. Der Gesamtmengehalt war in allen Gläsern derselbe. Die verschieden starken Absorptionen sind durch die verschiedenen Mn^{3+} -Konzentrationen zu erklären, die sich aufgrund der Sauerstoffpartialdrücke ergaben.

Abb. 16.3.2 zeigt die breite Absorptionsbande des Fe^{2+} -Ions in Glas A bei 1050 nm. Die Gesamtkonzentration des Eisens (0,4 Mol% Fe_2O_3) war bei diesen Gläsern dieselbe. Die Sauerstoffpartialdrücke, mit denen diese Gläser equilibriert wurden, reichten von $p_{\text{O}_2} = 1$ bis $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$. Diese Absorption wird quantitativ durch das

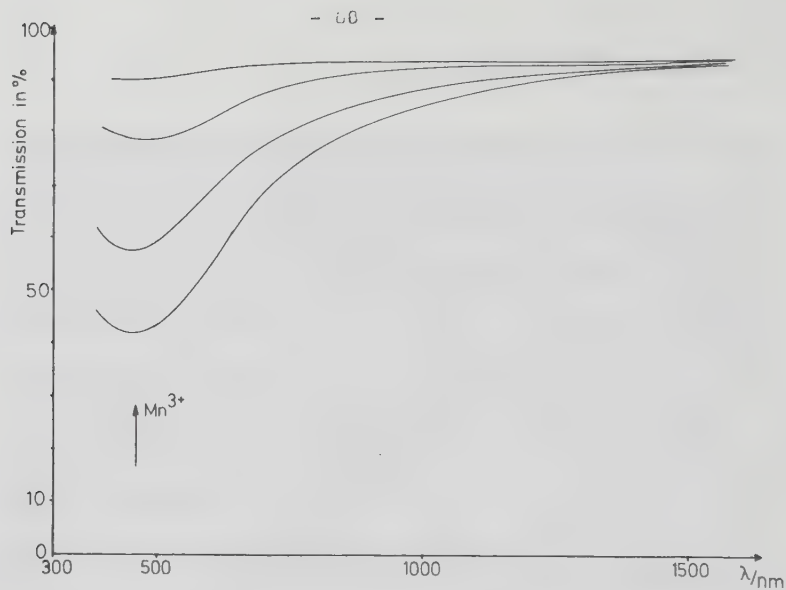


Abb. 16.3.1 Optische Spektren eines mit verschiedenen p_{O_2} equilibrierten Mn-haltigen Glases A

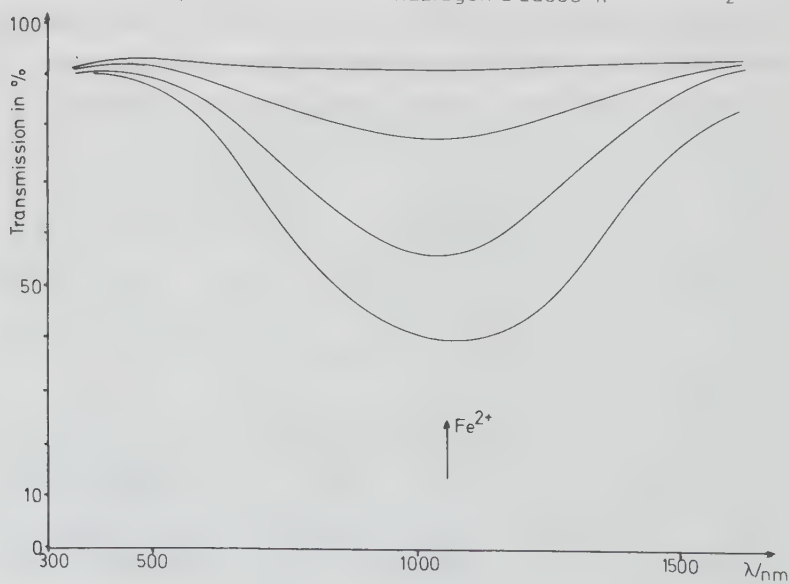


Abb. 16.3.2 Optische Spektren eines mit verschiedenen p_{O_2} equilibrierten Fe-haltigen Glases A

Lambert-Beersche Gesetz beschrieben, solange der Absorptionsmechanismus unverändert bleibt.

$$I = I_0 \exp -(\epsilon \cdot d \cdot c) \quad (16.3.1)$$

I : gemessene Intensität
 I_0 : eingestrahlte Intensität
 ϵ : Absorptionskoeffizient
 d : Probendicke
 c : Konzentration

Dieses Gesetz hat nur Gültigkeit in einem Konzentrationsbereich, in dem sich der Absorptionsmechanismus nicht ändert. In Abb. 16.3.3 ist die Absorption ($\log I_0/I$)/ d gegen die Konzentration des Fe^{2+} aufgetragen. Die Gerade durch die Meßpunkte zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz in diesem Konzentrationsbereich gut erfüllt ist.

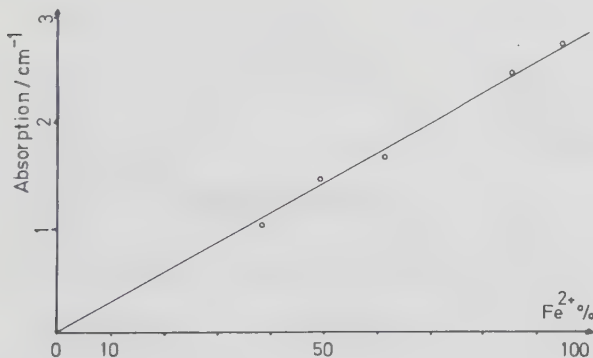


Abb. 16.3.3 Beziehung zwischen der Absorption und dem Fe^{2+} Gehalt

Mit den Elektronenspinresonanzspektren können Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen nachgewiesen werden. Die Messungen wurden am ESR-Spektrometer 414 der Fa. Brucker-Physik AG durchgeführt. Dieses Gerät ar-

beitet im x-Band (9,5 GHz) und hat eine 100-kHz Feldmodulation. Es wurde im Magnetfeldbereich von 0,05 bis 0,4 Vs/m² gemessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Glasproben wurden zerkleinert und eine Siebfraktion von 0,6 bis 1mm in ein Kieselglasgefäß gegeben. Es wurden jeweils 100 mg eingewogen und das Kieselglasgefäß wurde eine kurze Zeit gerüttelt, so daß immer die gleiche Packungsdichte und die gleiche Füllhöhe im Resonator gewährleistet wurde. Dies ist für quantitative Vergleiche unbedingt notwendig. Abb. 16.3.4 zeigt das Spektrum eines Glases A mit 0,4 Mol% Mn₂O₃, das an Luft erschmolzen war. Deutlich ist die starke Resonanz bei 0,33 Vs/m² (g=2) zu erkennen. Diese Resonanz ist dem Mn²⁺ zuzuordnen.

In Abb. 16.3.5 sind die Spektren von Glas A mit 0,4 Mol% Fe₂O₃ aufgetragen. Diese Aufzeichnung von 0,05 bis 0,2 Vs/m² ist ein Ausschnitt aus dem gesamten Spektrum. Außer der abgebildeten Resonanz bei g=4,3 gibt es eine weitere Resonanz bei g=2 für das Fe³⁺-Ion. Die Resonanz bei g=2 ist in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich wesentlich kleiner als die Resonanz bei g=4,3 und wurde deshalb nicht zu den quantitativen Betrachtungen herangezogen. Das Fe³⁺ in einer Tetraeder-Koordination (Bildnerposition) ist für die Resonanz g=4,3 verantwortlich (50), während das Fe³⁺ in einer Oktaeder-Koordination (Wandlerposition) die Resonanz bei g=2 bewirkt. Die Abb. 16.3.5 zeigt deutlich die Abhängigkeit der Resonanz von dem Sauerstoffpartialdruck, mit dem die Gläser equilibriert wurden.

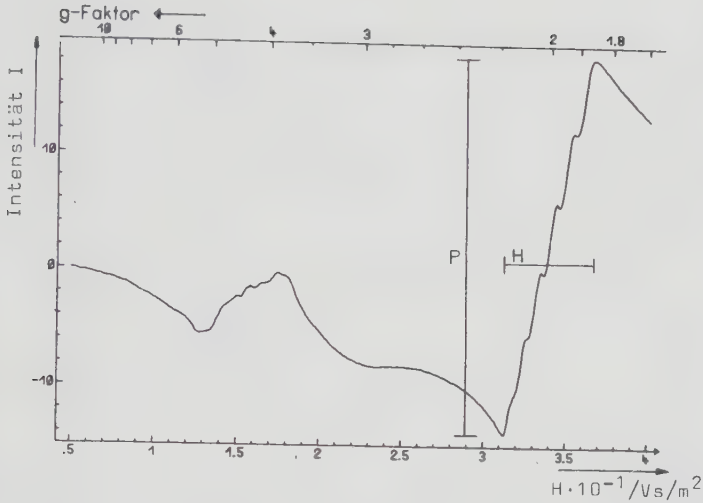


Abb. 16.3.4 ESR-Spektrum eines Mn-haltigen Glases A:
 $p_{O_2} = 0,21$

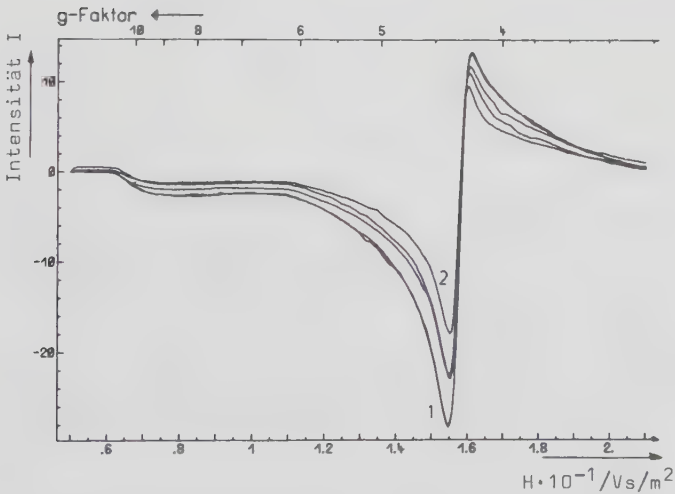


Abb. 16.3.5 ESR-Spektren der bei verschiedenen p_{O_2}
 erschmolzenen Fe-haltigen Gläser A.
 Linie 1, $p_{O_2} = 1$; Linie 2, $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}$

In Abb. 16.3.6 ist die Intensität der Resonanz bei $g=4,3$ ($P \cdot H^2$; Resonanzhöhe mal dem Quadrat der Maximaldifferenz) gegen den Fe^{3+} -Gehalt aufgetragen. Es ergibt sich eine angenäherte lineare Abhängigkeit. Mit Hilfe dieser Eichungen ist eine quantitative Aussage möglich.

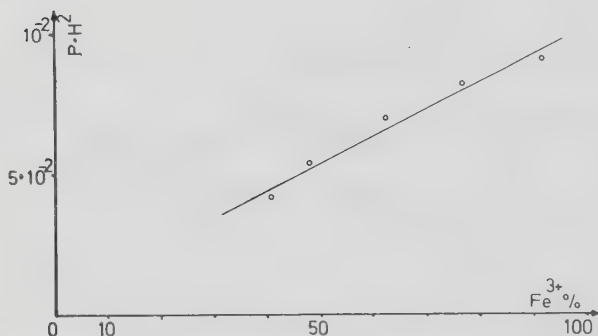


Abb. 16.3.6 Beziehung zwischen der Resonanz bei $g=4,3$ und dem Fe^{3+} Gehalt

In Abb. 16.3.7 wird das Spektrum eines Glases A mit 0,2 Mol% Fe_2O_3 + 0,2 Mol% Mn_2O_3 gezeigt. Die charakteristischen Peaks der Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen überlagern sich nur wenig, so daß in diesem Fall die (ESR) Elektronenspinresonanzspektroskopie gut zur quantitativen Analyse herangezogen werden kann.

Eine Auswertung war vor allem dann leicht möglich, wenn nur ein Ion ein Signal verursachte und das zweite Redoxpaar mit der Meßmethode nicht erfaßt werden konnte. Dies war bei den Kombinationen Fe-Ce; Fe-As; Mn-As der Fall.

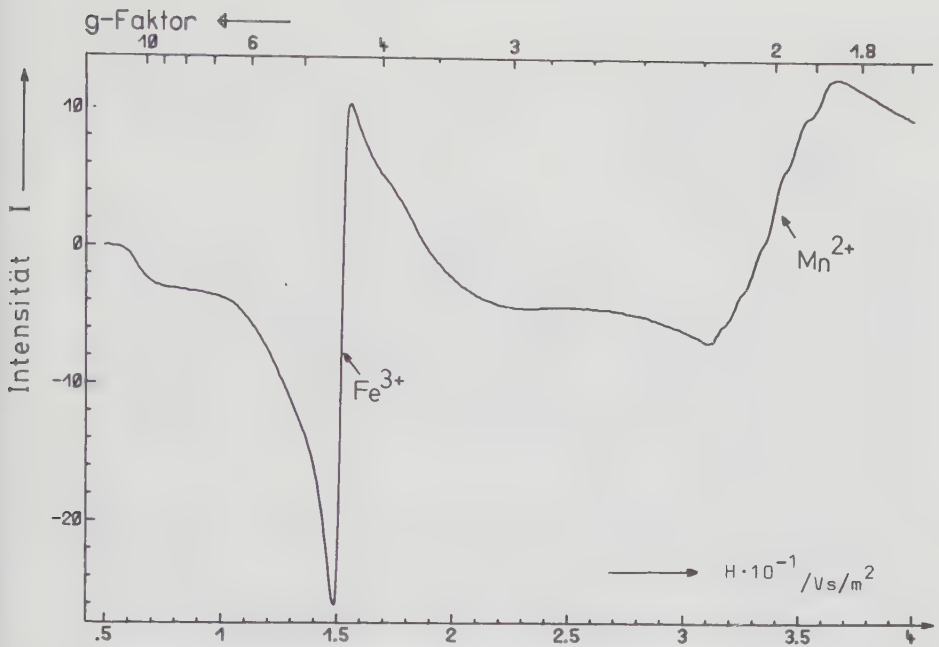


Abb. 16.3.7 ESR-Spektrum eines Fe+Mn-haltigen Glases A

16.4 Ergebnisse

Nach Gleichung 16.1.6 wird für ein Ionenpaar in der Glasschmelze vorausgesagt, daß sich in einer Auftragung von $-\log p_{O_2}$ gegen $\log \frac{\text{[reduzierte Spezies]}}{\text{[oxidierte Spezies]}}$ eine Gerade ergibt. Da zur Oxidation der Fe-, Mn- und Ce-Ionen nur jeweils ein Elektron nötig ist, läßt sich eine Gerade mit der Steigung 4 berechnen. Wie in Abb. 16.4.1 zu erkennen ist, wird diese Vorhersage in allen Fällen gut erfüllt. Aufgetragen sind die Ergebnisse für Glas A mit 0,4 Mol % Mn_2O_3 (Linie 1), Glas A mit 0,4 Mol % Ce_2O_3 (Linie 2), Glas A mit 0,4 Mol % Fe_2O_3 (Linie 3: 1350°C, Linie 4: 1150°C) und für das Fe^{2+}/Fe^{3+} Verhältnis von Glas A mit 0,2 Mol % Fe_2O_3 + 0,2 Mol % As_2O_3 (Linie 5). Das Mn^{2+} - Mn^{3+} Gleichgewicht ist stark zu Mn^{2+} verschoben. Des-

halb wurden diese Gläser aus Gründen der Meßgenauigkeit nur mit hohen Sauerstoffpartialdrücken equilibriert. Die eingezeichnete Gerade ist deshalb kürzer.

Das Mn^{3+} Ion färbt Gläser stark violett. Ab etwa $a_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ verschwindet die Farbe völlig, da das Mn^{3+} weitgehendst in das nicht-färbende Mn^{2+} Ion überführt worden ist. Die Ce-Ionen färben das Glas nur schwach gelb. Die eisenhaltigen Gläser, die mit hohen Sauerstoffpartialdrücken equilibriert wurden, haben eine gelbliche Farbe. Unter reduzierenden Bedingungen wechselt die Farbe über grün nach blau.

Die Gerade 3 für das Fe-haltige Glas A ist gegenüber den Geraden für die Ce- und Mn-haltigen Gläser weiter nach links verschoben. Fe-Ionen werden bei gleichen Bedingungen stärker oxidiert als die Ce- oder Mn-Ionen. Daraus kann abgeleitet werden, daß die freie Standardenthalpie $\Delta G_{\text{Fe}}^{\text{O}}$ für die Redoxreaktion der Fe-Ionen einen größeren negativen Wert besitzt als die freie Standardenthalpie $\Delta G_{\text{Ce}}^{\text{O}}$ der Ce-Redoxreaktion oder der $\Delta G_{\text{Mn}}^{\text{O}}$ der Manganredoxreaktion. Würde man die Redoxpaare entsprechend ihres Standardredoxpotentials ordnen, so würde die Reihenfolge mit der von Weyl vorgeschlagenen Reihenfolge übereinstimmen.

Diese Reihenfolge der Redoxpotentiale würde in wässrigen Lösungen bedeuten, daß das Fe^{2+} durch Ce^{4+} und das Ce^{3+} durch das Mn^{3+} oxidiert wird.

Bei einer Temperatur von 1150^{O} C konnte für das Fe-Redoxverhältnis (Gerade 4) die gleiche Abhängigkeit vom Partialdruck festgestellt werden wie bei 1350^{O} C. Die Gerade 4 ist allerdings weiter nach links verschoben. Dies bedeutet, daß bei niedrigeren Temperaturen das Redoxverhältnis zugunsten des Fe^{3+} geändert wurde.

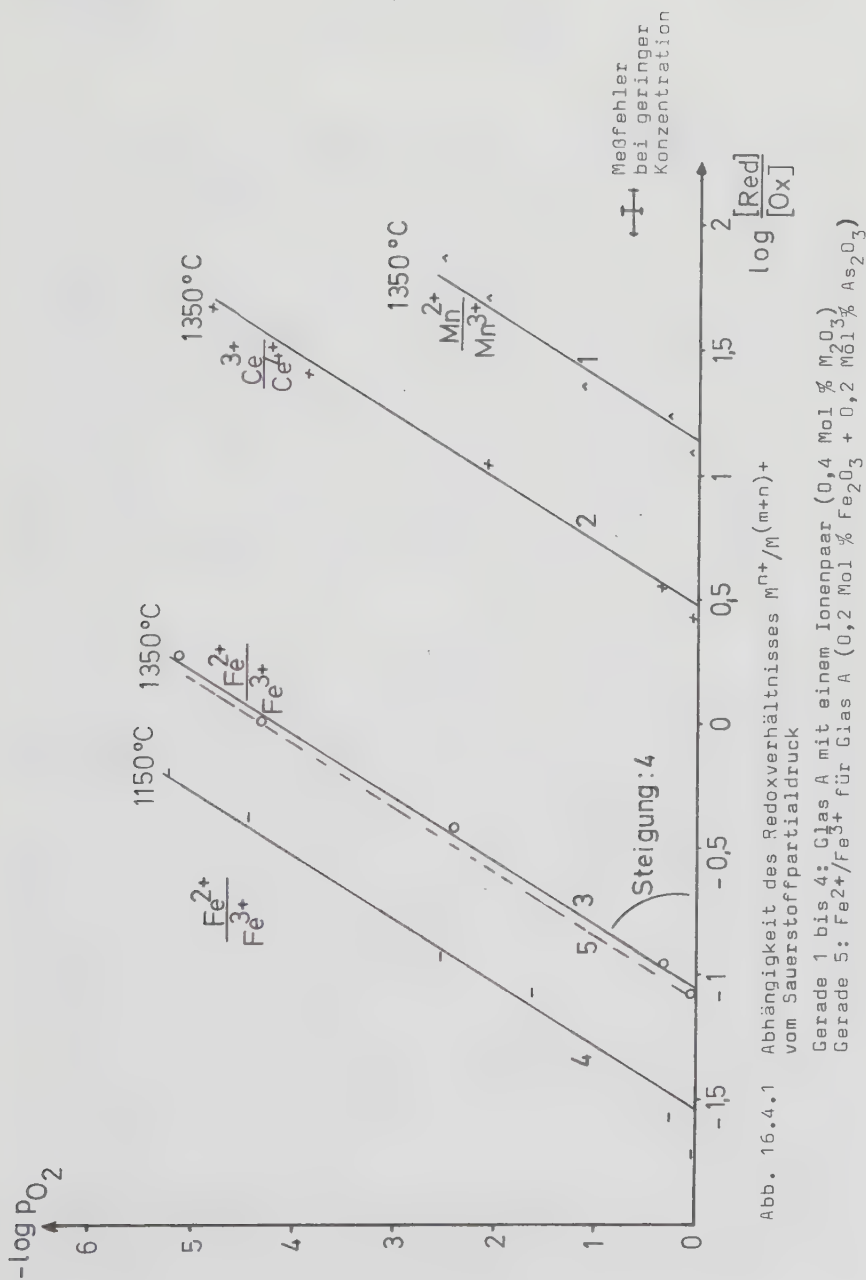


Abb. 16.4.1 Abhängigkeit des Redoxverhältnisses $M^{n+}/M^{(m+n)+}$ vom Sauerstoffpartialdruck

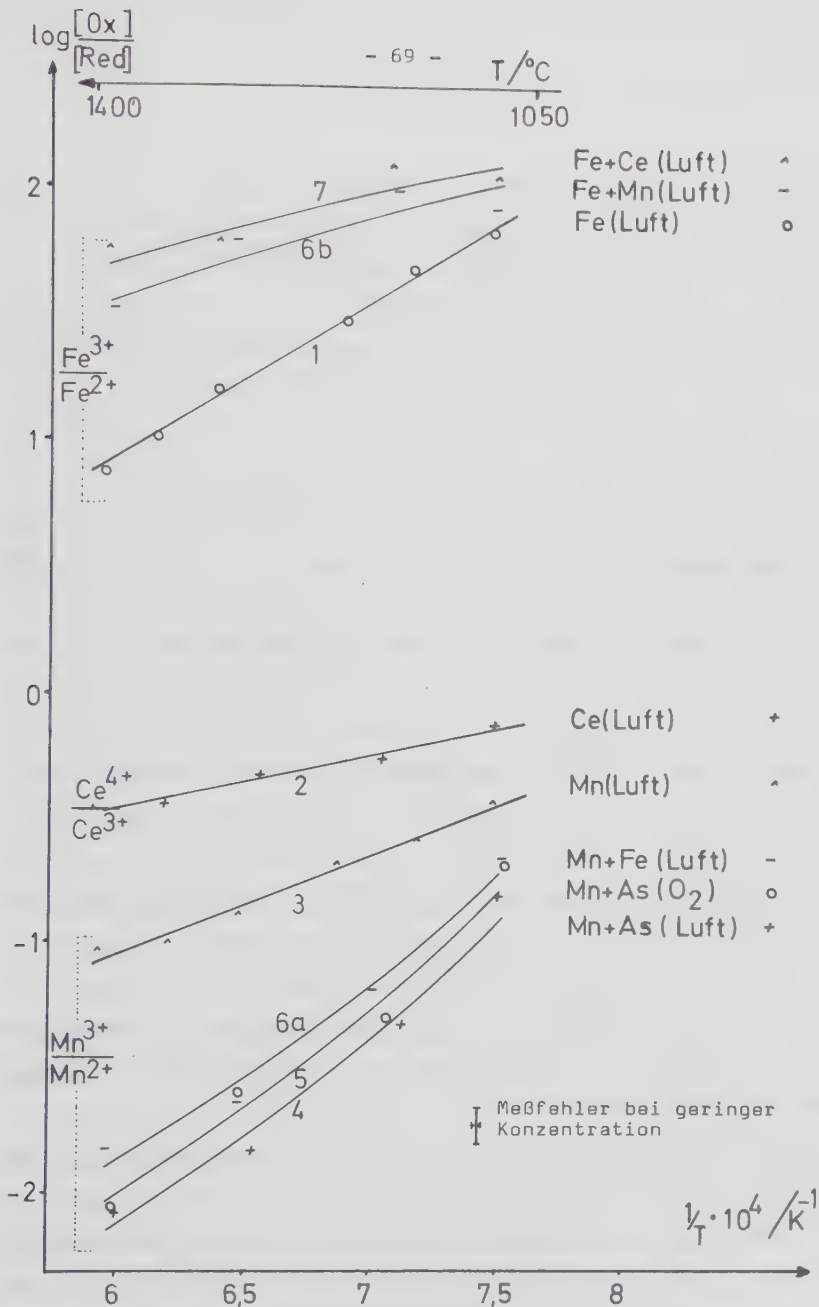
Gerade 1 bis 4: Glas A mit einem Ionenpaar (0,4 Mol % W_{2O_3})
 Gerade 5: Fe^{2+}/Fe^{3+} für Glas A (0,2 Mol % Fe_2O_3 + 0,2 Mol % As_2O_3)

Gerade 5 beschreibt die lineare Abhängigkeit des $\log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ Verhältnisses von $-\log p_{O_2}$, wenn außer den Fe-Ionen noch As-Ionen im Glas A vorhanden sind. Der Anteil von Fe_2O_3 betrug 0,2 Mol %, der Anteil von As_2O_3 war ebenfalls 0,2 Mol %. Die Temperatur, bei der diese Gläser equilibriert wurden, betrug wie für die Gläser der Gerade 3 $1350^\circ C$. Die Gerade 5 ist nur wenig links von Gerade 3 gezeichnet. Dafür könnte eine Oxidation der Fe-Ionen durch die As-Ionen verantwortlich sein. Der Abstand zwischen den beiden Geraden ist allerdings so gering, daß man in Anbetracht des Meßfehlers davon sprechen kann, daß das Redoxverhältnis $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ durch die As-Ionen nicht verändert wurde, obwohl die ΔG_R^0 für beide Reaktionen verschieden sind.

Die Abhängigkeit der Redoxverhältnisse von der Equilibrierungstemperatur ist aus Abb. 16.4.2 abzulesen. Der Logarithmus des Redoxverhältnisses ist gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Linien 1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}), 2 (Ce^{4+}/Ce^{3+}), 3 (Mn^{3+}/Mn^{2+}) beschreiben das Redoxverhältnis von jeweils einem Ionenpaar im Glas. Diese Gläser wurden bei verschiedenen Temperaturen mit Luft equilibriert und innerhalb von 5 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter der Voraussetzung, daß sich die Enthalpie der Reaktion ΔH_R in dem betrachteten Temperaturintervall nicht ändert, kann diese mit Gleichung 15.3.6 berechnet werden. Die Gleichgewichtskonstante k für diese Reaktionen mit nur einem Elektronenübergang wird durch

$$k = \left(\frac{M^{m+}}{M^{(m+n)+}} \right)^4 \cdot a_{O_2} \quad \text{beschrieben.}$$

Die Sauerstoffaktivität wurde bei allen Equilibrierungstemperaturen konstant eingestellt. Die Redoxverhältnisse $M^{m+}/M^{(m+n)+}$ bei verschiedenen Temperaturen bestimmen so das Verhältnis der



Gleichgewichtskonstanten. Die ermittelten ΔH_R Werte sind in Tabelle 16.4.1 zusammen mit den Werten aus Kapitel 15.3 aufgelistet.

Reaktions- teilnehmer	$\Delta H_R/\text{kJ}$	(Sonden- messung)	$\Delta H_R/\text{kJ}$	(pO_2 Equili- brierung)	$\Delta H_R/\text{kJ}$	($\text{Na}_2\text{O} \cdot$ 2SiO_2) (15) ²
As	401		-		-	
Fe	338		422		460	
Mn	167		213		230	
Ce	117		138		125	

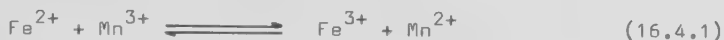
Tab. 16.4.1 Reaktionsenthalpien der Redoxreaktionen

Ein Vergleich der Werte, die mit so unterschiedlichen Experimenten gewonnen wurden zeigt, daß in beiden Fällen die gleiche Reihenfolge gefunden wurde. Auch die Absolutwerte sind vergleichbar, wenn berücksichtigt wird, daß in Kap. 15.3 mit Voraussetzungen gerechnet wurde, die nicht exakt die Realität beschreiben. Auch bei der Berechnung von k mit den Equilibrierungsexperimenten ist ein Fehler zu berücksichtigen, da Konzentrationen statt Aktivitäten eingesetzt wurden. Es kann auch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß sich beim Abkühlen nicht geringfügige Änderungen des Redoxverhältnisses ergeben. Zum Vergleich sind Werte von Johnston angegeben die für ein Glas mit anderer Zusammensetzung gemessen wurden. Die Übereinstimmung ist dennoch gut. Die Verwendung der ZrO_2 -Verbundsonde zur Ermittlung dieser Werte erfordert einen deutlich geringeren meßtechnischen Aufwand und führt zu einer erheblichen Zeitersparnis.

Die Linien 4 und 5 beschreiben das $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ Redoxverhältnis eines Glases a mit 0,2 Mol % Mn_2O_3 + 0,2 Mol % As_2O_3 . Die Gläser der Linie 4 wurden mit Luft equilibriert, die Gläser der Linie 5 mit reinem Sauerstoff. Es ist zu sehen, daß durch den As-Zusatz das Mn^{3+} reduziert wurde. Bei höheren Temperaturen (1400°C) ist der Unterschied

zum Redoxverhältnis eines reinen Mn-Glases besonders groß. Bei niedrigen Equilibrierungstemperaturen (1100°C) wird der Unterschied wesentlich geringer. Nicht nur der As-Zusatz und die Temperatur, sondern auch der Equilibrierungspartialdruck hat einen Einfluß auf das Redoxverhältnis. Das Mn^{2+} wird durch den Sauerstoff auch in diesen Gläsern merklich oxidiert (Linie 5).

Ein Zusatz von 0,2 Mol % Fe_2O_3 zum Glas A mit 0,2 Mol % Mn_2O_3 hat den gleichen Effekt wie der As-Zusatz. Das Mn-Gleichgewicht wird etwas weniger verändert. In diesem Fall, wie auch in Fall 4 und 5 ist die Abhängigkeit des Mn-Verhältnisses von der reziproken Temperatur am besten durch eine leicht gekrümmte Linie wiederzugeben. Die Konzentrationen vor allem bei hohen Temperaturen liegen jedoch an der Grenze der Meßmöglichkeiten, so daß über die Krümmung keine quantitative Aussage gemacht werden kann. In dem Mn+Fe-haltigen Glas kann neben der Reduktion des Mn^{3+} auch eine Oxidation des Fe^{2+} (Linie 6b) beobachtet werden.



Diesmal liegt die Konzentration von Fe^{2+} an der Erfassungsgrenze. Es hat den Anschein, daß die Reaktion (16.4.1) stöchiometrisch nach rechts verlaufen ist. Das heißt, bei einer gedachten Rückreaktion kann ein Mn- und Fe-Verhältnis eingestellt werden, das dem Verhältnis eines einzigen Ionenpaares in den Gläsern (Linie 3,1) entspricht.

Diese gegenseitige Beeinflussung wird in einem Teil der Literatur (44, 9) mit Unterschieden im Standardredoxpotential ΔE_R^0 der Einzelreaktionen erklärt. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Redoxverhältnisse bei den Schmelztemperaturen einstellen.

Dieses ΔE_R^0 ändert sich im Temperaturbereich von 1400°C bis 1100°C

nur wenig, wie auch an den Differenzen der Linien 1,2 und 3 abzuschätzen ist. Die Wechselwirkung zwischen den Ionenpaaren ist jedoch stark von den Equilibrierungstemperaturen abhängig. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die gegenseitige Einflußnahme drastisch ab. Aus den Ergebnissen von Kap. 15.3 ist zu schließen, daß die Redoxpaare beim Abkühlen ihre Wertigkeiten ändern. Auch diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Redoxgleichgewichte während des Abkühlens geändert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist, wie an den ΔH_R Werten zu erkennen ist, sehr verschieden. Das Bestreben das Redoxverhältniss zu ändern ist deshalb auch verschieden. Befinden sich 2 Redoxpaare in der Schmelze, kann ein Ausgleich stattfinden, wenn die Ionen nach Gl. 16.4.1 reagieren. Das System wird so ein Energieminimum erreichen. Bei 1400°C steht den Ionen im Vergleich zu den bei 1100°C equilibrierten Gläsern eine "Temperaturstrecke" von 300°C zur Reaktion zur Verfügung. Unter 1100°C erhöht sich die Zähigkeit beim Abkühlen so rasch, daß die Reaktion eingefroren wird.

Um jedoch diese Vorgänge sicher zu erklären, ist es nötig, die genauen Redoxpotentiale ΔE_R° zu messen und abzuschätzen, wie groß der zu erwartende Reaktionsumsatz bei den Schmelztemperaturen wäre. Außerdem sollten die Redoxverhältnisse in der Schmelze bei hohen Temperaturen gemessen werden können. Eine Meßmethode mit der man dieser Frage nachgehen kann ist die Voltammetrie.

17. VOLTAMMETRISCHE VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES REDOXVERHALTENS IN GLASSCHMELZEN

17.1 Grundlagen und Experimentelles

Elektrochemische Untersuchungsmethoden in wässrigen und organischen Lösungen, z.B. Polarographie und Voltammetrie, gehören seit langer Zeit zu den Standardmethoden der chemischen Analytik. Sie bieten durch Kombination verschiedener hochentwickelter Verfahrenswesen die Möglichkeit zur quantitativen Erfassung gelöster Substanzen; sie dienen zum Messen der thermodynamischen Kenngrößen des Reaktionssystems und geben Hinweise auf kinetische Parameter wie Reaktionsgeschwindigkeiten und auf die Diffusionskoeffizienten der Reaktionsteilnehmer.

Um elektrochemische Untersuchungen durchzuführen, wird eine Meßzelle benutzt, die aus einem Gefäß mit der Lösung und drei Elektroden besteht (Abb. 17.1.1). Die wässrige oder organische Lösung wird durch die Glasschmelze ersetzt. Die Testelektrode ist die polarisierbare Elektrode mit von außen einstellbarem Potentialsprung an der Grenzfläche, an der die beobachtete Reaktion stattfindet. Sie besteht in der Regel aus der Quecksilbertropf-elektrode, aber auch aus stationären und rotierenden Festelektroden aus Edelmetallen. Diese Elektrode wird in der Glasschmelze durch einen Pt-Draht ersetzt, der nur wenig in die Schmelze eintaucht. Da die Größe der Elektrodenoberfläche den Stromfluß unmittelbar beeinflusst, wurde die Eintauchtiefe sorgfältig kontrolliert (Kap. 10.3). Die birnenförmige Gestalt des Pt-Drahtes trug auch dazu bei, Fehler durch verschiedene Elektrodengrößen zu

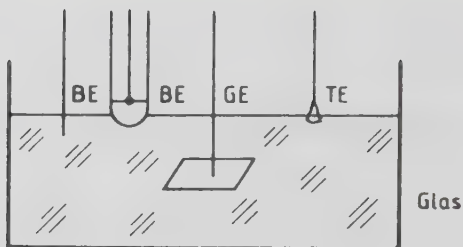


Abb. 17.1.1 Glasschmelze mit Testelektrode (TE), Gegenelektrode (GE) und Bezugselektrode (BE) als ZrO_2 -Sonde oder Pt-Draht

verhindern. Die Ausbildung dieser Elektrode hat den Vorteil, daß bei Reaktionen an der Elektrodenoberfläche nur ein geringer Stromfluß entsteht und das Restglas überhaupt nicht verändert wird.

Die Gegenelektrode soll nur den Stromkreis mit der Testelektrode schließen. Ihre Oberfläche ist etwa 100 Mal größer als die der Testelektrode. Der Potentialsprung dieser Elektrode wird sich somit während der Messung im Vergleich zur Testelektrode kaum ändern. Diese Elektrode besteht in der Schmelze ebenfalls aus Platin.

Das Potential der Testelektrode wird gegen eine unbelastete Bezugselektrode gemessen und auch eingestellt. Das Potential dieser Bezugselektrode muß während der Messung konstant bleiben. In wässrigen Lösungen wird die Kalomel- oder Pt/H_2 -Elektrode verwendet. In der Glasschmelze läßt sich stattdessen die ZrO_2 -Sonde verwenden. Denn das Potential der Innenelektrode der ZrO_2 -Sonde ist nur eine Funktion des eingestellten Sauerstoffpartialdrucks und somit leicht kontrollierbar. Eine Funktion des Sauerstoff-

partialdrucks der Gasatmosphäre ist aber auch das Potential eines nur wenig in die Schmelze getauchten Pt-Drahtes. Die schnelle Wechselwirkung des Sauerstoffes an der Grenzfläche Glas / Pt-Draht sorgt für eine rasche Einstellung des Gleichgewichts. Somit genügt es, den Sauerstoffpartialdruck in der wenig korrosiven Gasatmosphäre zu messen, um das Potential dieses Drahtes zu kennen. Die ZrO_2 -Sonde kann ausgefahren werden; in der Schmelze befinden sich dann lediglich drei Pt-Drähte.

Ein schematisches Ersatzschaltbild (Abb. 17.1.2) zeigt die wesentlichen Funktionen bei voltammetrischen Bestimmungsmethoden.

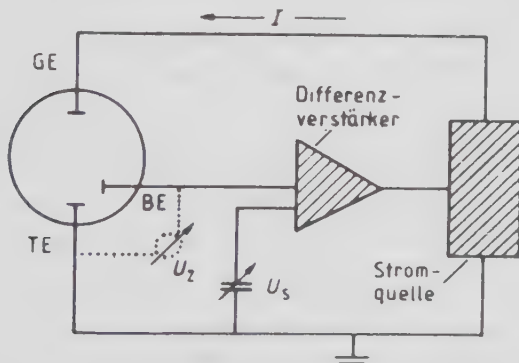


Abb. 17.1.2 Schematisches Ersatzschaltbild bei voltammetrischen Bestimmungsmethoden

Eine Stromquelle reguliert über die Gegenelektrode den Potentialsprung der Testelektrode. Die Zellspannung wird zwischen Testelektrode und Bezugs-elektrode gemessen. Diese Zellspannung kann mit einer vorgegebenen Sollspannung verglichen werden. Mit Hilfe eines Differenzverstärkers wird die Stromquelle so geregelt, daß die Zellspannung der Sollspannung entspricht.

Hierbei wird nur der Potentialsprung an der Testelektrode verändert. Die Sollspannung und somit der Potentialsprung an der Testelektrode läßt sich zeitlich so verändern, daß in der Auftragung der Spannung gegen die Zeit ein Dreiecksprofil resultiert (Abb. 17.1.3). Dies bedeutet einen linearen Anstieg und Abfall der Spannung mit der Zeit. In der Glasschmelze wird die Testelektrode kathodisch von 0 bis -900 mV belastet. Die Meßzeiten betragen 5 bis 20 s. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung v wird daraus zu 90 bis 360 mV/s berechnet. Die Spannung U der Meßzelle wird durch $U=U_i-vt$ beschrieben, wobei U_i die Anfangsspannung ist.

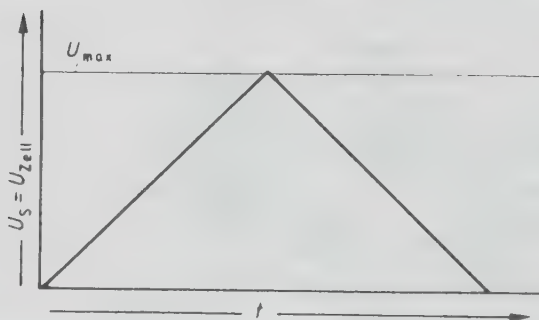


Abb. 17.1.3 Zeitabhängiges Spannungsprofil zwischen der Testelektrode TE und der Bezugselektrode BE

Das aus dem Spannungsansteig der Testelektrode resultierende Meßsignal ist in einem Stromspannungsdiagramm aufgetragen (Abb. 17.1.4). Die durchgezogene Linie in diesem Diagramm wurde für eine Na-Ca-Silikatschmelze bei 1250°C aufgezeichnet. Wird der Testelektrode ein negatives Potential aufgezwungen, setzt

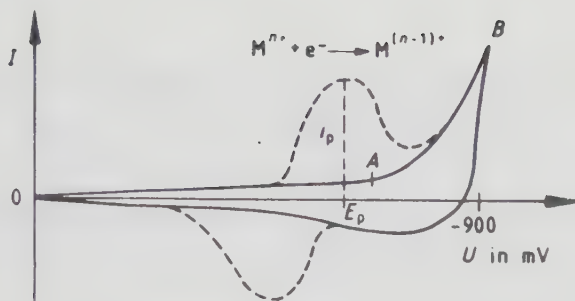


Abb. 17.1.4 Voltammetrische Strom-Spannungskurven

sich der Stromfluß aus zwei Anteilen additiv zusammen. Der kapazitive Anteil wächst stetig mit der Spannung bis etwa zu Punkt A. Er resultiert aus der Umordnung der Komponenten der Glasschmelze an der Elektrodenoberfläche. Ein Ladungstransport durch die Grenzschicht findet nicht statt. Der starke Anstieg des Stroms von Punkt A bis Punkt B ist auf eine Redoxreaktion an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen; in diesem Fall auf eine Zersetzung des Lösungsmittels, also der Glasschmelze. Diese Spannung von etwa -900 mV begrenzt den Anwendungsbereich der Voltammetrie. Bei Reduzierung der Spannung wird die rückläufige Reaktionsrichtung begünstigt und der Strom fließt nach dem Überqueren der 0-Linie in entgegengesetzter Richtung. Befindet sich in der Glasschmelze ein Redoxpaar, dessen Redoxpotential kleiner ist als das der glasbildenden Substanzen, so bewirkt das in dieser Darstellung einen Peak. Die Kurvenform läßt sich so erklären, daß die Ionen M^{n+} , die sich unmittelbar an der Oberfläche befinden, ab einer gewissen Spannung zunehmend reduziert werden. Die Verarmung an M^{n+} unmittelbar an der Oberfläche bewirkt eine Diffusion weiterer M^{n+}

Ionen zur Grenzfläche. Es wird der maximale Strom i_p erreicht. Durch die Veränderung des Konzentrationsprofils senkrecht zur Oberfläche der Elektrode nimmt der Fluß an M^{n+} mit der Zeit ab. Damit wird auch der Stromfluß, der durch diese Reaktion hervorgerufen wird, kleiner. Bei leicht verschobenem Potential, hierfür ist die Überspannung verantwortlich, findet die Rückreaktion statt.

Dieses ideale Verhalten ergibt sich nur unter bestimmten Voraussetzungen:

1. Der Stofftransport von M^{n+} darf nur durch Diffusion erfolgen, nicht durch Konvektion des Glases und nicht durch Migration, d.h. Bewegung der Ionen im elektrischen Feld. Die hohe Beweglichkeit und die große Konzentration der Alkaliionen in der Schmelze verhindern eine Migration der polyvalenten Ionen. Deshalb fällt die Spannung an der Grenzfläche der Pt-Elektrode und nur unbedeutend in der Schmelze ab.

2. Die Reaktion soll reversibel verlaufen. Das heißt, die Geschwindigkeit der Redoxreaktion an der Elektrodenoberfläche ist so schnell, daß keine Verschiebung des Peakpotentials auftritt. Unter dieser Voraussetzung läßt sich eine quantitative Beziehung zwischen i_p und der Konzentration der oxidierten Spezies M^{n+} herleiten. Eine Randbedingung soll sein, daß die Summe der Flüsse der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche Null ergibt.

$$D_O \left(\frac{dC_O(x,t)}{dx} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{dC_R(x,t)}{dx} \right)_{x=0} = 0 \quad (17.1.1)$$

- D_O : Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies
 D_R : Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies
 C_O : Konzentration der oxidierten Spezies
 C_R : Konzentration der reduzierten Spezies
 x : Abstand von der Elektrodenoberfläche

Weiterhin soll sich zwischen der oxidierten und reduzierten Form ein schnelles Gleichgewicht einstellen, so daß die Nernst-Gleichung gilt.

$$C_O/C_R = \exp(nF/RT)(E-E^0) \quad (17.1.2)$$

Außerdem soll die Anfangskonzentration $t=0$ der oxidierten Spezies an der Elektrodenoberfläche gleich der Konzentration im Glas sein.

$$C_O(x) = C_O(x=0) \quad ; \quad t = 0$$

Mit diesen Randbedingungen wurden von Delahay (51) und Nicholson (52) Gleichungen abgeleitet, in denen i_p direkt proportional zur Konzentration der oxidierten Spezies M^{n+} ist.

$$i_p = 0,447 \cdot n \cdot F A C_O D_O^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} v \right)^{1/2} \quad (17.1.3)$$

A : Elektrodenoberfläche

Das für die Elektrodenreaktion charakteristische Halbwellenpotential $E_{1/2}$ wird durch das Peakpotential E_p und durch $E_{p/2}$ (Potential bei $i=i_{p/2}$) ausgedrückt.

$$E_p = E_{1/2} - 1,11 \frac{RT}{nF} \quad (17.1.4)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (17.1.5)$$

$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 2,2 \frac{RT}{nF} \quad (17.1.6)$$

Unter idealen Bedingungen ist das Standardpotential einer Reaktion gleich dem Halbwellenpotential

$$E_i^0 = E_{i,2} \quad (17.1.7)$$

Für zwei Redoxpaare in einer Lösung läßt sich dann mit Gleichung 16.1.9 die Reaktionskonstante k errechnen.

17.2 Ergebnisse

Die charakteristischen Stromspannungskurven für Mn-, Ce-, Fe-, Sb- und As-haltige Gläser sind in Abb. 17.2.1 dargestellt. Die Konzentration der Ionen in der dreiwertigen Stufe (M_2O_3) betrug jeweils 0,4 Mol %. Diese Untersuchungen wurden mit Glas C bei 1000° C durchgeführt. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung wurden an Gläsern aufgenommen, die mit Luft equilibriert wurden. In den Mn-, Ce- und Fe-haltigen Gläsern ist jeweils nur ein Peak zu erkennen. Dieser Peak wird der Reduktion des höherwertigen Ions zum niederwertigen Ion zugeschrieben. Die Lage der Peaks definiert ein Peakpotential E_p , das für die Reaktion charakteristisch ist. Bei den Sb- und As-haltigen Gläsern können zwei Peaks beobachtet werden. Der erste Peak kann mit einer Reduktion zum dreiwertigen Ion erklärt werden. Eine weitere Reaktion, die den zweiten Peak erklärt, könnte die Reduktion des dreiwertigen Ions zum Metall sein. Beim Sb-haltigen Glas sind die beiden Peaks deutlich zu unterscheiden. Auch die Peaks der Rückreaktion sind gut ausgeprägt. Die geringen Lageunterschiede zu den Peaks der Hinreaktionen weisen darauf hin, daß beide Reaktionen reversibel ablaufen. Weniger gut unterscheidbar sind die zwei Peaks beim As-haltigen Glas. Der erste kleinere Peak kann mit der Reduktion zum dreiwerti-

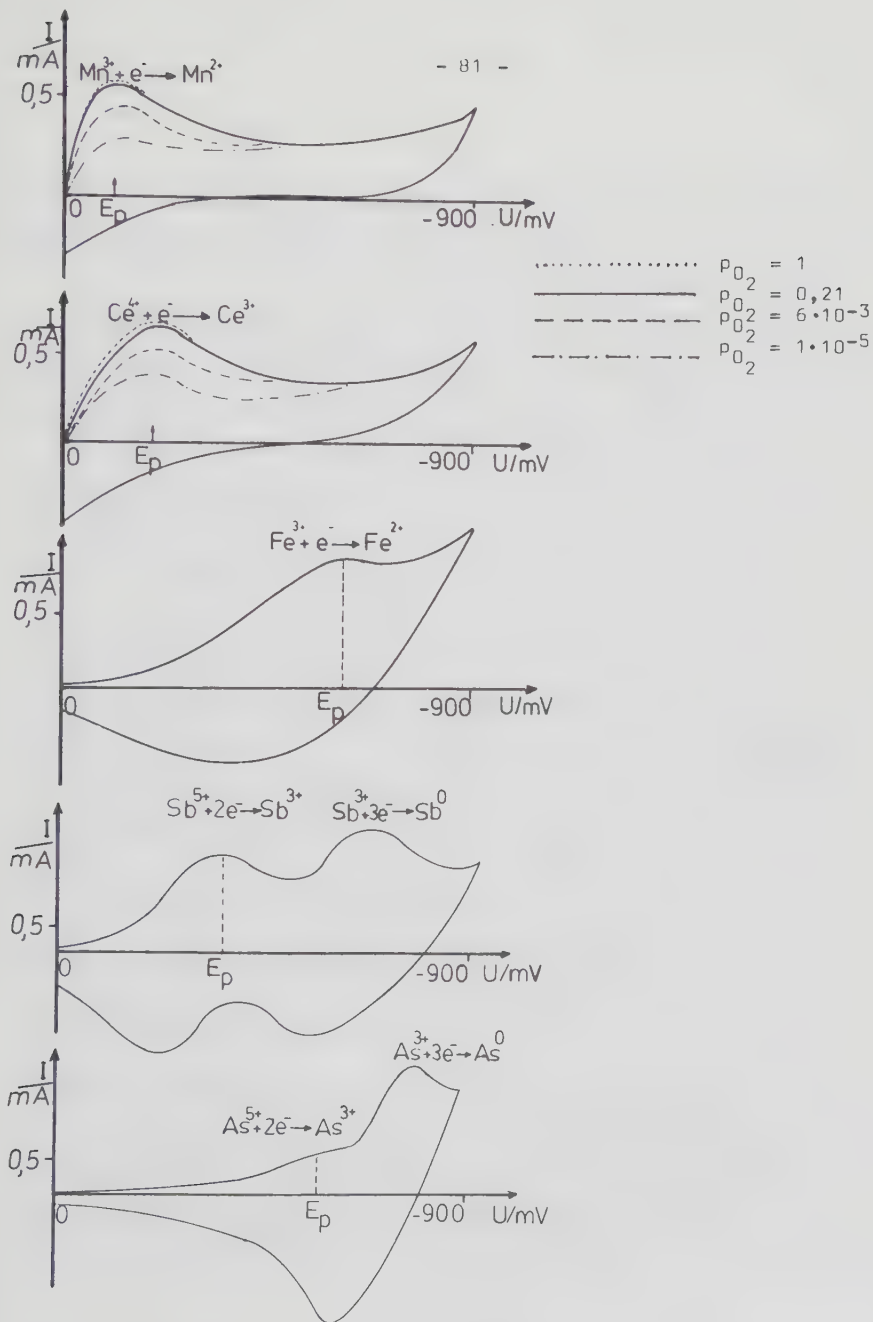


Abb. 17.2.1 Strom-Spannungskurven von Glas C bei 1000° C mit jeweils 0,4 Mol % M_2O_3

gen As^{3+} und der zweite größere Peak mit der Reduktion zum metallischen As^0 erklärt werden. Bei der Rückreaktion können die Einzelpeaks nicht mehr unterschieden werden.

Für das Mn- und Ce-Glas sind außerdem die Strom-Spannungskurven aufgetragen, die bei $p_{\text{O}_2} = 1; 0,21; 6 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-5}$ aufgenommen wurden. Die Peakhöhe wird nach Gleichung 17.1.3 auch durch die Konzentration der oxidierten Spezies bestimmt. Bei diesen Experimenten bleiben alle Einflußfaktoren, bis auf den Sauerstoffpartialdruck unverändert. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wird das Redoxverhältnis zu Mn^{2+} oder Ce^{3+} verschoben. Die Konzentration der oxidierten Spezies nimmt ab (Kap. 16.4). Diese Abnahme kann mit der voltammetrischen Meßmethode unmittelbar bei Schmelztemperaturen durch die Veränderung der Peakhöhe beobachtet werden. Die Konzentration kann prinzipiell mit Hilfe der Gleichung 17.1.3 berechnet werden, wenn alle weiteren Faktoren bekannt sind. Die schwer zugänglichen Faktoren sind die Elektrodenoberfläche A und der Diffusionskoeffizient D_0 . Der Diffusionskoeffizient D_0 könnte jedoch für eine bestimmte Glasschmelze mit Hilfe dieser Gleichung ermittelt werden, wenn C_0 mit den Methoden aus Kap. 16.4 bestimmt wurde. Von Takahashi (53) ist versucht worden, den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Die Konzentration C_0 wurde aber nicht an abgekühlten Gläsern bestimmt und es ist deshalb nicht gewährleistet, daß das Gleichgewicht mit der Atmosphäre völlig erreicht war. Die Elektrodenoberfläche A ist auch sehr schwer zu bestimmen und bei Wiederholungsversuchen konstant zu halten. Schon geringe Eintauchunterschiede verändern die Fläche merklich und führen zu

Fehlern. Bei diesen Experimenten wurde ein Draht mit 0,3 mm Durchmesser gewählt, der über eine Länge von 8 mm in das Glas eintauchte. Da diese Elektrode birnenförmig ausgebildet war, konnte sich ein Gleichgewicht der Sauerstoffaktivität mit der Gasatmosphäre über beide Pt/Glas-Grenzflächen einstellen. Dies verkürzte die Zeiten, die zur Equilibrierung des Glases an der Elektrodenoberfläche nötig waren erheblich. Es hat sich außerdem gezeigt, daß eine Messung schon dann exakt zu reproduzieren war, wenn die Equilibrierungsschicht größer als die Diffusionsschicht der polyvalenten Ionen war. Somit war es nicht nötig, jedesmal die gesamte Glasmenge im Tiegel mit der Gasatmosphäre zu equilibrieren.

Bei quantitativen Auswertungen ist auch eine ideale Spannungsänderungsgeschwindigkeit v zu suchen. Bei niedrigen Geschwindigkeiten erhält man ein erwünscht großes Peakstrom-/Kapazitätsstromverhältnis und auch die Reversibilität der Reaktionen wird leichter gewährleistet. Aber die Konvektionsströmungen, die in Glasschmelzen bei 1000°C nie völlig auszuschließen sind, führen zu einer Störung der Diffusionsschicht und damit zu einer Begrenzung der Meßzeit. Ein Optimum der Geschwindigkeiten v wurde für die betrachteten Reaktionen bei 5s-20s gefunden. Die Stromdichten lagen im Bereich von 0 bis 100 mA/cm^2 .

Die Peakhöhe hängt außer von der Geschwindigkeit v (Gleichung 17.1.3) stark von der Temperatur ab, da auch die Diffusionskoeffizienten D temperaturabhängig sind. Außerdem ist der geringer temperaturabhängige kapazitive Stromanteil vom Peakstrom abzuziehen.

Man kann aber eine Eichkurve aufnehmen und damit Redoxverhältnisse

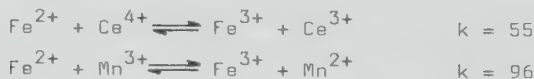
bei hohen Temperaturen kontinuierlich und ohne großen Aufwand in der Schmelze bestimmen.

Aus der Peakpotentialen E_p wurde mit Hilfe der Gleichung 17.1.4 die Halbwellenpotentiale E_1 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17.2 dargestellt.

Redoxreaktion	$E_1 / \text{mV} \pm 9 \text{ mV}$
$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+ 24
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	- 38
$\text{Sb}^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$	-120
$\text{As}^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{As}^{3+}$	-345
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-480

Tab. 17.2 Halbwellenpotentiale verschiedener Ionen in Glas C bei 1000°C

Die Reihenfolge der Redoxreihe entspricht der Reihenfolge, wie sie auch von Takahashi gefunden wurde, wenn auch die Werte etwas differieren. Die Reihenfolge stimmt auch mit der Reihenfolge überein, die von Weyl (9) angegeben wurde, lediglich die As- und die Sb-Reaktion ist bei ihm vertauscht. Mit diesen Daten lassen sich die Gleichgewichtskonstanten k für die Reaktion von zwei polyvalenten Ionenpaaren nach Gleichung 16.1.9 berechnen.



Die Größen der Konstanten geben an, daß das Gleichgewicht dieser Reaktion weit auf der rechten Seite der Gleichung liegt. Besonders stark sollte die Reaktion zwischen den Fe- und den Mn-Ionen sein.

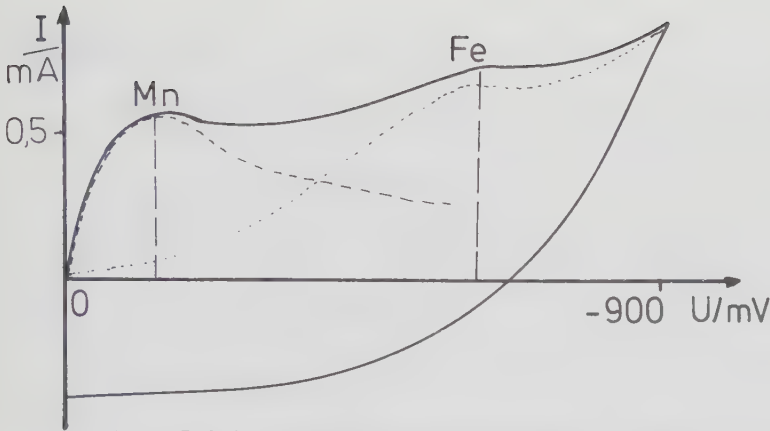


Abb. 17.2.2 Strom-Spannungskurve eines Glases C bei 1000^o C mit 0,4 Mol % Mn_2O_3 + 0,4 Mol % Fe_2O_3

----- Glas C mit 0,4 Mol % Mn_2O_3
 Glas C mit 0,4 Mol % Fe_2O_3

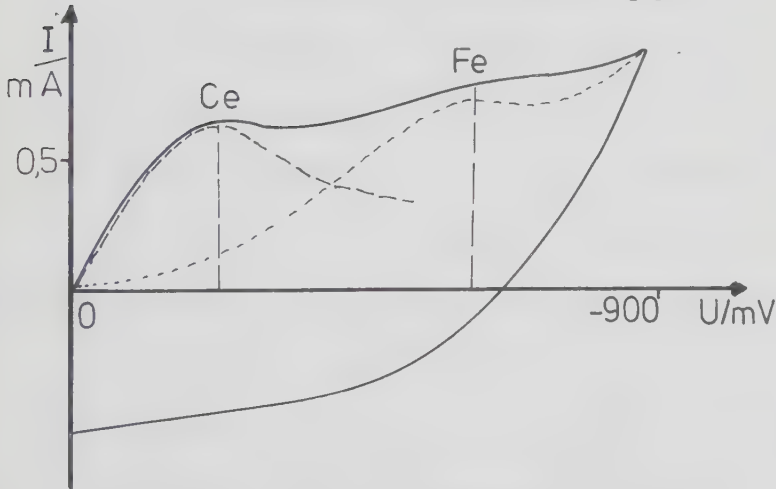


Abb. 17.2.3 Strom-Spannungskurve eines Glases C bei 1000^o C mit 0,4 Mol % Ce_2O_3 + 0,4 Mol % Fe_2O_3

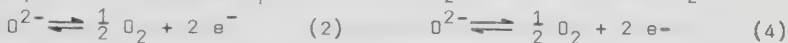
----- Glas C mit 0,4 Mol % Ce_2O_3
 Glas C mit 0,4 Mol % Fe_2O_3

Ob sich bei Schmelztemperaturen tatsächlich merkliche Veränderungen des Redoxverhältnisses durch Zugabe eines zweiten Ionenpaares ergeben, wurde auch mit Hilfe der Voltammetrie überprüft.

In Abb. 17.2.2 ist die Strom-Spannungskurve eines Glases C gezeichnet, die bei 1000°C aufgenommen wurde. Im Glas befanden sich 0,4 Mol % Mn_2O_3 und 0,4 Mol % Fe_2O_3 . Die Peaks, die den Einzelreaktionen zuzuordnen sind, sind noch gut zu erkennen. Die strichliert gezeichneten Kurven wurden in Gläsern mit nur einem Ionenpaar (0,4 Mol % Mn_2O_3 oder 0,4 Mol % Fe_2O_3) aufgenommen (vgl. Abb. 17.2.1). Aus der Addition der beiden Kurven ergibt sich mit sehr geringen Abweichungen die Strom-Spannungskurve des Mn+Fe-haltigen Glases. Die Abweichung kann damit erklärt werden, daß der kapazitive Stromanteil in den beiden Einzelkurven enthalten ist und nur einmal berücksichtigt werden darf. Bei kleinen Spannungen ist dieser Anteil noch sehr gering. Der Mn^{3+} -Peak hat im Mn- und Mn+Fe-haltigen Glas die gleiche Höhe. Die Mn^{3+} Konzentration bei hohen Temperaturen in der Glasschmelze wurde durch den Fe-Zusatz nicht verändert. Dasselbe kann auch von der Fe^{3+} -Konzentration gesagt werden. Auf keinen Fall kann eine Reaktion beobachtet werden, wie sie eine Reaktionskonstante von $k = 96$ vorhersagt. Das gleiche Ergebnis wurde auch in einem Glas C mit 0,4 Mol % $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 0,4$ Mol % Fe_2O_3 erhalten (Abb. 17.2.3). Auch hier kann die gemessene Stromspannungskurve mit einer Addition der Einzelkurven für Ce und Fe erklärt werden. Eine Reaktion, wie sie die Gleichgewichtskonstante $k = 55$ vorschreiben würde, ist nicht zu beobachten.

18. DISKUSSION

In dieser Arbeit wurde die Frage behandelt, wie die Wechselwirkung zwischen zwei Redoxpaaren erklärt werden kann. In Kap. 17.2 ist eine Redoxreihe angegeben, die mit einer voltammetrischen Meßmethode bestimmt wurde. Mit den ΔE_R^0 -Werten der Redoxreaktionen wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zweier Ionenpaare berechnet. Beim Experiment mit zwei Redoxpaaren in der Schmelze konnte jedoch keine merkliche Reaktion zwischen den Paaren beobachtet werden. Anschaulich ausgedrückt, bedeutet dies, daß beim "Zusammenschütten" zweier Gläser gleicher Zusammensetzung und gleicher Sauerstoffaktivität, aber mit verschiedenen polyvalenten Ionen keine Änderung der Redoxverhältnisse beobachtet werden kann. Die polyvalenten Ionen M_1 , M_2 reagieren mit dem Sauerstoff und stellen so ihre Wertigkeitsverhältnisse ein.



Offensichtlich stellt die Reaktionsgleichung (1) mit Gl. (2) und die Gl. (3) mit Gl. (4) ein Gleichgewicht ein, da es bei hohen Temperaturen keine kinetische Hemmung mit der Sauerstoffreaktion gibt. Wieweit die Reaktion abläuft, wird von der a_{O_2} bestimmt.

In wässrigen Lösungen wird aufgrund von kinetischen Hemmungen kein Gleichgewicht mit der Sauerstoffreaktion eingestellt. Die Ionenpaare M_1 und M_2 reagieren deshalb untereinander.

Unabhängig von diesen Reaktionen ist eine wechselseitige Beeinflussung der Ionen dann möglich, wenn durch ein Ionenpaar die Glaszusammensetzung so geändert wird, daß sich die Aktivitätskoeffizienten γ der anderen Ionen ändern.

In wässrigen Lösungen wird dies zum Beispiel bei der Zugabe von Ionen gleicher Wertigkeit beobachtet. In der Schmelze kann dies ein polyvalentes m-wertiges Ion sein oder aber auch ein m-wertiges Ion der glasbildenden Ionen. Dieser Effekt ist nicht an eine Redoxreaktion gebunden. Doch scheint eine solche Einflußnahme nach den Ergebnissen von Kapitel 17.2 nicht gegeben zu sein und ist bestenfalls ein Effekt höherer Ordnung.

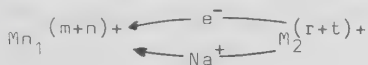
Daß die Redoxverhältnisse in den abgekühlten Gläsern nach Zugabe eines weiteren Ionenpaares verändert sind, ist in Abb. 16.4.2 gezeigt worden.



Die Fe-Ionen wurden durch einen Mn- oder Ce-Zusatz oxidiert, die Mn-Ionen wurden reduziert. Diese Verschiebung der Reaktionsgleichungen auf die rechte Seite wird mit einer Reaktion während des Abkühlens erklärt. Beim Abkühlen wird das Glas als ein quasi abgeschlossener Reaktionsraum angesehen, in dem kein Sauerstoffaustausch mit der Gasatmosphäre stattfindet. Die Ionen M_1 und M_2 können deshalb nur noch mit der begrenzten Menge an physikalisch gelöstem Sauerstoff reagieren und der Sauerstoffpartialdruck wird dadurch erniedrigt (s. Abkühllexperiment mit ZrO_2 -Verbundsonde in Kap. 15.3). Wie stark die Sauerstoffaktivität erniedrigt wird, hängt von der Änderung der Gleichgewichtskonstanten k bei Temperaturwechseln ab. Diese Abhängigkeit wurde für die Einzelreaktion durch die Enthalpie ΔH_R beschrieben. Die Ionen, die einen größeren ΔH_R -Wert besitzen, wollen ihr Redoxverhältnis stärker ändern und werden das zweite Ionenpaar reduzieren. Der Umsatz dieser Redox-

reaktion wird um so größer sein, je größer der Temperaturunterschied zwischen der Equilibrierungstemperatur und dem Einfrierbereich ist. Die Ergebnisse in Abb. 16.4.2 zeigen dies am Beispiel der Reaktionen Fe-Mn, As-Mn und Fe-Ce deutlich.

Da bei der Redoxreaktion zwischen den Ionenpaaren beim Abkühlen nicht nur ein Elektron ausgetauscht wird, sondern auch die Ladungsneutralität im Glas gewährleistet sein muß, stellt sich die Frage, ob die Reaktionen rasch genug ablaufen können.



Eine Abschätzung mit Daten der Selbstdiffusionskoeffizienten D von Natrium und Sauerstoff bestätigt dies. Für Sauerstoff wird in einem Na-Ca-Silikatglas ähnlicher Zusammensetzung wie Glas A bei 1300°C ein Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben (54). Für das Natrium wurde bei 1300°C ein Wert von $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermittelt (55). Bei 1300°C läßt sich für einen Zeitraum von 60 s mit $x=2\sqrt{Dt}$ eine Weglänge x von $489 \mu\text{m}$ für Natrium und eine Weglänge x von $49 \mu\text{m}$ für Sauerstoff abschätzen. Diese Weglängen liegen weit über den Abständen zwischen den polyvalenten Ionen mit einer Konzentration von 0,4 Mol %. Ein Ladungsaustausch ist somit auch beim Abkühlen ohne weiteres möglich. Die Redoxverhältnisse ändern sich beim Abkühlen und die Sauerstoffaktivität wird den Wertigkeitsverhältnissen entsprechend eingestellt (Abb. 15.3.2).

An dieser Stelle sollen die bisher in der Literatur vorhandenen Vorstellungen zum Redoxverhalten polyvalenter Ionen bei hohen

und niedrigen Temperaturen erneut in Erinnerung gerufen werden, um damit den Unterschied zu den hier gewonnenen Ergebnissen deutlich herauszustellen.

In einem Teil der Literatur (9,10,13,39) wird die Wechselwirkung zweier polyvalenter Ionenpaare durch eine Redoxreaktion untereinander bei hohen Temperaturen in der Schmelze beschrieben. Als Triebkraft wird der Unterschied der Reaktionspotentiale ΔE_R^0 genannt. Darüberhinaus soll auch das Bestreben zur Komplexbildung zwischen den Ionenpaaren zu einem weiteren Ladungsaustausch führen(44). Diese Autoren gehen bei ihren Diskussionen von Ergebnissen aus, die sie an abgekühlten Gläsern durch chemische und spektroskopische Untersuchungen gewonnen haben.

Johnston (12) hat anhand von Equilibrierungsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen die Reaktionsenthalpien ΔH_R von jeweils ein Ionenpaar gemessen. Er schließt aus dem Unterschied der ΔH_R Werte, daß eine Reaktion zwischen zwei Redoxpaaren beim Abkühlen möglich wäre.

Auch in anderen Veröffentlichungen (33,56) wird bezweifelt, daß die Interaktionen polyvalenter Ionen in der Schmelze mit den gleichen Modellen beschrieben werden können, die für wässrige Systeme gelten.

Paul und Douglas (43) diskutieren ebenfalls eine Wechselwirkung der Ionen beim Abkühlen. Sie gehen bei ihren Betrachtungen davon aus, daß die Ionenpaare ihr Redoxverhältnis entsprechend den ΔG^0 -Werten einstellen. Die bei Raumtemperatur gefundenen Ergebnisse erklären sie mit einem Ladungsaustausch zwischen den Ionen beim Abkühlen. Die Triebkraft für den Ladungsaustausch wird mit einer

spezifischen Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen begründet. Die Autoren gewannen ihre Meßergebnisse vorwiegend an abgekühlten Gläsern und mußten deshalb auf die Reaktionen in der Schmelze und beim Abkühlen Rückschlüsse ziehen.

In dieser Arbeit wurde durch ein voltammetrisches Meßverfahren festgestellt, daß ein polyvalentes Ionenpaar in der Schmelze sein Wertigkeitsverhältnis durch ein zweites Ionenpaar nicht ändert. Für eine Glaszusammensetzung werden die Wertigkeitsverhältnisse von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität bestimmt. Beim Abkühlen verändert sich die Reaktionskonstante k für jedes Ionenpaar verschieden stark und damit ändert sich auch die Sauerstoffaktivität im Glas entsprechend. Zwei Ionenpaare werden deshalb beim Abkühlen so lange miteinander reagieren, bis die Reaktion eingefroren ist. Die Wechselwirkung ist umso größer, je größer die Temperaturdifferenz zwischen der Equilibrierungstemperatur und dem Einfrierbereich ist.

Für die industrielle Praxis hat die Wechselwirkung der polyvalenten Ionen neben der Farbgebung auch Einflüsse auf die Wärmestrahlungsabsorption. Befinden sich IR-absorbierende Substanzen, z.B. Fe^{2+} in der Schmelze, nimmt das Glas in den oberen Schichten die Wärme auf. Fehlen solche Substanzen völlig, gelangt die Strahlung bis zum Glaswannenboden.

Diese Arbeit zeigt, daß bei Anwesenheit mehrerer Ionenpaare die Wertigkeitsverhältnisse bei Raumtemperatur nicht mit den Verhältnissen in der Schmelze identisch sind.

Unabhängig von diesen Wechselwirkungen bestimmen polyvalente Ionen die Sauerstoffaktivität eines Glases auch durch ihre Wertigkeit im Gemenge. So wirkt Manganoxid gegenüber dem Eisenoxid nicht nur beim Abkühlen, sondern auch beim Aufheizen als Oxidationsmittel. Das MnO_2 als Gemengezuschlag erhöht die Sauerstoffaktivität des Glases bis zur Maximaltemperatur, da es fast völlig in die zweiwertige Stufe Mn^{2+} überführt wird.

19. ZUSAMMENFASSUNG

Die zunehmend höheren Anforderungen an die Glasqualität und an die Reproduzierbarkeit der Glaseigenschaften werden in Zukunft die Einstellung definierter Sauerstoffaktivitäten in den Schmelzen erfordern. Ebenso wichtig ist es, die Mechanismen der Wechselwirkung polyvalenter Elemente in der Glasschmelze zu verstehen, um Redoxverhältnisse gezielt einstellen zu können.

In dieser Arbeit wurde eine Sonde vorgestellt, mit der die Sauerstoffaktivität in Schmelzen genau und über einen langen Zeitraum (Wochen) gemessen werden kann. Die Sonde besteht aus einem Al_2O_3 -Rohr wählbarer Länge ($< 1\text{m}$), das mit Hilfe eines Pt-Ringes durch einen Heißpreßvorgang mit einem Y_2O_3 -stab, ZrO_2 -Zylinder verbunden ist. Die Außenelektrode ist großflächig ausgebildet, um den Meßfehler durch die schnelle Gleichgewichtseinstellung der Sauerstoffaktivität an der Pt/Glas-Grenzfläche mit der Ofenatmosphäre klein zu halten. Der ZrO_2 -Zylinder (Höhe: einige cm) berührt nur die Glasoberfläche. Wird das ZrO_2 vom Glas aufgelöst, kann die Sonde nachgeführt werden, bis sie das Glas wieder berührt, um so den Stromkreis zwischen Innen- und Meßelektrode zu schließen.

Mit dieser Sonde wurde das Einschmelzverhalten eines Gemenges, wie es auch in der Industrie Verwendung findet, untersucht. Es zeigte sich, daß die eingestellte Sauerstoffaktivität bei 1000°C deutlich von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig ist.

Anhand der Messung der Sauerstoffaktivität in Na-Ca-Silikatgläsern bei Temperaturwechseln wurde festgestellt, daß sich die Sauerstoff-

aktivität nicht ändert. Da ein Austausch von Sauerstoff mit der Gasatmosphäre wegen der hohen Abkühlgeschwindigkeit ausgeschlossen werden kann und sich somit die Konzentration von Sauerstoff im Glas nicht geändert hat, kann gefolgert werden, daß sich die Löslichkeit von Sauerstoff in den reinen, von polyvalenten Ionen freien Gläsern bei den Temperaturwechseln kaum geändert hat.

Um das Redoxverhalten polyvalenter Ionen in der Schmelze zu studieren, wurden Na-Ca-Silikatgläser bei verschiedenen Temperaturen (1400°C - 1050°C) mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{\text{O}_2} = 1 - 10^{-6}$) der Ofenatmosphäre ins Gleichgewicht gebracht. Die quantitative Analyse der einzelnen Wertigkeitsstufen der Ionen erfolgte mit chemischen Methoden (Titration, Photometrie, Potentiometrie) und physikalischen Methoden (Elektronenspinresonanz, optische Spektroskopie).

In einer Auftragung von $\log\left(\frac{\text{reduzierte Spezies}}{\text{oxidierte Spezies}}\right)$ gegen $-\log p_{\text{O}_2}$ ergab sich für die Fe-, Mn-, Ce-Wertigkeitsverhältnisse eine Gerade mit der Steigung 4. Aus der Temperaturabhängigkeit der Wertigkeitsverhältnisse konnten Reaktionsenthalpien ΔH_R für die Redoxreaktion der Fe-, Mn- und Ce-Ionen berechnet werden. Lagen zwei Redoxpaare in der Schmelze vor, wurden die Wertigkeitsverhältnisse um so mehr beeinflusst, je höher die Equilibrierungstemperatur war. Bei 1050°C war die gegenseitige Beeinflussung der Fe-Mn-Wertigkeitsverhältnisse nur noch gering.

Bei hohen Temperaturen konnten die Halbwellenpotentiale E_1 der Fe-, As-, Sb-, Ce- und Mn-Redoxreaktionen mit einem voltammetri-

schen Meßverfahren gemessen werden. Für die Fe-Reaktion wurde das größte, für die Mn-Reaktion das kleinste $E_{\frac{1}{2}}$ -Potential gemessen. Aus diesen Potentialen berechnete sich für die Fe-Mn-Reaktion eine Gleichgewichtskonstante $k = 96$, die bedeuten könnte, daß das Fe^{2+} -Ion durch das Mn^{3+} -Ion oxidiert wird. Tatsächlich wurde mit der voltammetrischen Meßmethode gefunden, daß sich die Diffusionsgrenzströme in einem Glas mit Fe + Mn Ionen für die Mn- und Fe-Reaktion nicht von denjenigen Diffusionsströmen in Gläsern, die lediglich Mn oder Fe enthalten, unterscheiden. Die Redoxpaare haben also bei Schmelztemperaturen nicht untereinander reagiert.

Mit der ZrO_2 -Verbundsonde wurde gemessen, daß die Ionen die Sauerstoffaktivität der Schmelzen beim Abkühlen unterschiedlich verringern. Die berechneten Reaktionsenthalpien ΔH_R stimmen mit den ΔH_R -Werten der Equilibrierungsexperimente gut überein. Befinden sich zwei Redoxpaare in der Schmelze, wird die Sauerstoffaktivität beim Abkühlen weitgehendst von dem Ionenpaar bestimmt, das die Sauerstoffaktivität am wenigsten ändert. Die Ionenpaare werden ihre Wertigkeitsverhältnis entsprechend der Sauerstoffaktivität durch Ladungsaustausch untereinander einstellen. Die Equilibrierungsexperimente bestätigen dies, da die Ionenpaare, die über ein großes Temperaturintervall reagieren können, eine große Wechselwirkung zeigen, während die Ionenpaare, deren Equilibrierungstemperatur näher am Einfrierbereich liegt, nur gering miteinander reagieren.

20. LITERATURÜBERSICHT

- (1) Schaeffer, H.A. und Lenhart, A.: Oxidationszustände in Glasschmelzen. Vortrag FA III, 9.10.81 in Frankfurt.
- (2) Schaeffer, H.A.; Frey, T.; Löh, I., Baucke, F.G.K.: Oxidation state of equilibrated and non-equilibrated glass melts. J. Non-Crystalline Solids 49 (1982) S. 179-188.
- (3) Csaki, P. und Dietzel, A.: Elektrochemische Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen. Glastechn. Ber. 18 (1940) S. 33-45, 65-69.
- (4) Stegmaier, W. und Dietzel, A.: Die Bedeutung der Basizität von Glasschmelzen und Versuche zu deren Messung. Glastechn. Ber. 18 (1940) S. 297-308.
- (5) Tran, T. und Brungs, M.P.: Applications of oxygen electrodes in glass melts. Part 1. Oxygen reference electrode. Phys. Chem. Glasses 21 (1980) S. 133-140. Part 2. Oxygen probes for the measurement of oxygen potential in sodium disilicate glass. Phys. Chem. Glasses 21 (1980) S. 178-182.
- (6) Frey, T.; Schaeffer, H.A. und Baucke, F.G.K.: Entwicklung einer Sonde zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen. Glastechn. Ber. 53 (1980) S. 116-123.
- (7) Löh, I.; Frey, T. und Schaeffer, H.A.: Continuous determination of the oxidation state in a soda-lime-silica glassmelt during refining. J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) S. C-168/169.
- (8) Baucke, F.C.K.: Development of electrochemical cells employing oxide ceramics for measuring oxygen partial pressure in laboratory and technical glass melts. Glastechn. Ber. 56 k (1983) Bd. 1, S. 307-312.
- (9) Weyl, W.A.: Coloured Glasses. Dawsons of Pall Mall, London 1959.
- (10) Tress, H.J.: Thermodynamic approach to redox equilibria in glasses. Phys. Chem. Glasses 1 (1960) S. 196-197.
- (11) Johnston, W.D.: Oxidation-reduction equilibria in iron-containing glass. J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) S. 198-201.
- (12) Johnston, W.D.: Oxidation-reduction equilibria in molten $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass. J. Am. Ceram. Soc. 47 (1965) S. 184-190.
- (13) Kühl, C.; Rudow, H. und Weyl, W.: Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte in Farbgläsern. Sprechsaal 71 (1938) S. 91-93, 104-106, 117-118. Ref. Glastechn. Ber. 16 (1938) S. 172.

- (14) Wong, J. und Angell, C.A.: Glass structure by spectroscopy. New York, Basel: Dekker 1976. Ref. Glastechn. Ber. 50 (1977) 77R 1933.
- (15) Paul, A. und Douglas, R.W.: Mutual interaction of different redox pairs in glass. Physics Chem. Glasses 7 (1966) S.1-13. Ref. Glastechn. Ber. 40 (1967) S. 356.
- (16) Lahiri, D; Mukherjee, B. und Majumdar, R.N.: Mechanismus der Wechselwirkung zweier Redox-Oxide im Glas. Glastechn. Ber. 47 (1974) S.4-9.
- (17) Fischer, W.A. und Janke, D.: Metallurgische Elektrochemie, Düsseldorf: Stahleisen mbH, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1975 S.392-395.
- (18) Pluschkell, W.: Verwendung ternärer, ionenleitender Oxide als Festelektrolyte in Sauerstoffkonzentrationszellen. Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1969) S.401-403.
- (19) Wagner, C.: Z.phys.Chem. (B) 21 (1965) 25; Z.phys.Chem. (B) 32 (1936) 447.
- (20) Sundermann, H.: Untersuchung und Entwicklung zur Sauerstoffbestimmung mittels Festelektrolytketten. Arch. Eisenhüttenwesen 48 (1977) S. 203-208.
- (21) Förster, H. und Fuchs, W.: Messung des Sauerstoff-Partialdrucks in Silicatschmelzen mit einem Cr/Cr₂O₃-Referenz-Gemisch. Vortrag FA III 23.3.82 in Frankfurt.
- (22) Frey, T. und Schaeffer, H.A.: Fügeproblem bei der Entwicklung einer Sauerstoffsonde. In: Fügen von Keramik, Glas und Metall. Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Bd. 66 (1980) S. 86-87.
- (23) Frey, T.: Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen mit Hilfe von Festelektrolyten. Diss. Uni. Erlangen-Nürnberg (1979).
- (24) Williams, H.P.: Einfluß des Oxidationszustandes des Gemenges auf die Glasläuterung mit schwefelhaltigen Läutermitteln. Glastechn. Ber. 53 (1980) S. 189-194.
- (25) Manring, W.H.; Billings, D.D.; Conroy, A.R. und Bauer, W.C.: Reduced sulfur compounds as melting and refining aids for flint soda-lime glasses. Glass Ind. 48 (1967) S.374-380.
- (26) Sasabe, M. und Goto, K.S.: Permeability, diffusivity and solubility of oxygen gas in liquid slag. Met. Trans. 5 (1974) S. 2225-2233.

- (27) 'Mulfinger, H.O. und Scholze, H.: Löslichkeit und Diffusion von Helium in Glasschmelzen I,II. *Glastechn. Ber.* 35 (1962) S.466-78, 495-500.
- (28) Richardson, F.D. und Billington, I.C.: *Trans. Inst. Mining Metall* 56 (1955) S. 273-97.
- (29) Meyer, H.W. und Richardson, F.D.: *Trans. Inst. Mining Metall* 71 (1963) S. 101.
- (30) Krämer, F.: Gasprofilmessungen zur Bestimmung der Gasabgabe beim Glasschmelzprozeß. *Glastechn. Ber.* 53 (1980) S. 177-188.
- (31) Douglas, R.W.; Nath, P. und Paul, A.: Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses. *Physics Chem. Glasses* 6 (1965) S. 216-223. *Ref. Glastechn. Ber.* 40 (1967) S. 158.
- (32) Pearce, M. und Beisler, J.: Diffusion studies of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ melts at 1200°C. *J. Amer. Ceram. Soc.* 49 (1966) S. 547-551.
- (33) Brückner, R.; Demharter, G. und Lee, H.J.: Beeinflussung des Manganoxidgleichgewichts durch Chromoxid in Silikat- und Boratgläsern. *Glastechn. Ber.* 53 (1980) S.195-200.
- (34) Holmquist, S.B.: Ionic formulation of redox equilibria in glass melts. *J.Am.Ceram.Soc.* 49 (1966) S.228-229.
- (35) Budd, S.M.: Redox equilibria in glass. Comments on the papers by Douglas et.al. *Phys. Chem. Glasses* 7 (1966) S. 210-213.
- (36) Franz, H.: Oxygen ion activity and reaction equilibria in glass melts. *J.Canadian Ceram. Soc.* 38 (1969) S.89-93.
- (37) Schreiber, H.D.; Lauer, V.H. und Thanyasiri, T.: The redox state of cerium in basaltic magmas. An experimental study of iron-cerium interactions in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) S.1599-1612.
- (38) Lauer, H.V.: Redox equilibria of multivalent ions in silicate glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.* 60 (1977) S. 443.
- (39) Schreiber, H.D.; Thanyasiri, T.; Lach, J. und Legere, R.A.: Redox equilibria of Ti, Cr and Eu in silicate melts: Reduction potentials and mutual interactions. *Physics Chem. Glasses* 19 (1978) S. 126.
- (40) Nath, P. and Tyagi, B.S.: Oxidation-reduction equilibrium in glasses. *Glass and Ceramic Bull.* 19 (1972) S.80.

- (41) Paul, A. und Lahiri, D.: Manganous-manganic equilibrium in alkali borate glasses. J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) S 565.
- (42) Baak, T. und Hornyak, J., Jr.: The iron-oxygen equilibrium in glass: Effect of platinum on the Fe^{2+}/Fe^{3+} equilibrium. J. Amer. Ceram. Soc. 44 (1961) S 541.
- (43) Paul, A.: Chemistry of glasses. Chapman and Hall, London (1982).
- (44) Schreiber, H.D.; Minnix, L.M. und Carpenter, B.E.: The chemistry of uranium in borosilicate glasses. Part 3. Mutual interactions of oxidising agents with uranium in a base composition relevant to the immobilisation of nuclear waste. Physics Chem. Glasses 24 (1983) S.155-165.
- (45) Douglas, R.W.: Coloured Glasses. Internat. Congress on Glass, Kyoto (1974).
- (46) Jurecek, H.: Bestimmung des Ce^{3+}/Ce^{4+} -Verhältnisses in Kalknatronsilikatgläsern bei definiert eingestellten Sauerstoffaktivitäten. Diplomarbeit Inst. WW III Universität Erlangen-Nürnberg (1983).
- (47) Jander, G. und Blasius, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart: Hirzel Verlag 1973.
- (48) Close, W.P. und Tillmann: Chemical analysis of some elements in oxidation-reduction equilibria in silicate glasses. Glass Technology 10 (1969) S. 134-146.
- (49) Close, P.; Sheperd, H.M. und Drummond, C.H.: Determination of several valences of iron, arsenic and antimony and selenium in glass. J. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958) S.455-460.
- (50) Camara, B.: Einbau von Eisen in Glas. Glastechn. Ber. 51 (1978) S.87-95.
- (51) Delahay, P.: New instrumental methods in electrochemistry. Interscience Publishers, London (1954).
- (52) Nicholson, R. und Shain, J.: Theory of stationary electrode polarographie. Analytical Chem. 36 (1964) S. 706-723.
- (53) Takahashi, K. und Miura, Y.: Electrochemical studies on diffusion and redox behavior of various metal ions in some molten glasses. J. Non-Crystalline Solids 38/39 (1980) S. 527-532.
- (54) Terai, R. und Oishi, Y.: Self diffusion of oxygen in soda-lime silicate glass. Glastechn. Ber. 50 (1977) S. 68-73.
- (55) Malkin, V.I. und Mogutnov, B.M.: Measurement of coefficients of cation self-diffusion in silicate melts by means of the radioisotopes ^{24}Na , ^{42}K , and ^{45}Ca . In: Radioisotopes in Physical Sciences and Industry, Bd. I., IAEA Wien (1962) S. 169-178.

- (56) Lee, J. und Brückner, R.: Zum Redoxgleichgewicht Chrom-
Mangan in Silicat- und Boratgläsern. Glastechn. Ber. 57
(1984) S. 7-11.

An dieser Stelle möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. H. J. Oel für die Überlassung der vorliegenden Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H. A. Schaeffer für seine ständige Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen und für seine fördernde Betreuung,

allen Mitarbeitern des Instituts, besonders Herrn Lachenmayr, Herrn Kern, Herrn Schreier, Herrn Sandner und vor allem Fräulein Schumm, die die chemischen Analysen erstellte.

LEBENS LAUF

- 05.05.1954 geboren in Nürnberg als Sohn des Bauingenieurs
Helmut Lenhart und seiner Ehefrau Maria Lenhart,
geb. Bischof
- 1960 - 64 Grundschule in Neunkirchen am Brand
- 1964 - 73 Ohm-Gymnasium in Erlangen (mathematisch-naturwissen-
schaftlicher Zweig),
Abitur Mai 1973
- 1973 - 74 Wehrdienst in Hammelburg
- 1974 - 80 Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg,
Fachrichtung: Werkstoffwissenschaften
Hauptfach: Glas und Keramik; Prof. Oel
Diplom-Ingenieur-Hauptprüfung 1980
Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Metallfor-
schung, Institut für Werkstoffwissenschaften bei
Prof. Petzow in Stuttgart
Thema der Diplomarbeit: Modelluntersuchung zum Sinter-
verhalten von ZnO in Gegenwart von Flüssigphase
- seit 1980 Wissenschaftlicher Angestellter und Doktorand am
Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl Glas
und Keramik, der Universität Erlangen-Nürnberg
- seit 1983 verheiratet mit der Diplom-Bibliothekarin
Christine Lenhart, geb. Hoyer

